
Spintransport in Graphen



Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
der Fakultät für Physik
an der Universität Regensburg

vorgelegt von
Dipl. Phys. Bastian Birkner
aus Thanhausen

Regensburg, Oktober 2013

Die Arbeit wurde von Prof. Dr. Dieter Weiss angeleitet.
Das Promotionsgesuch wurde am 01.10.2013 eingereicht.
Das Promotionskolloquium fand am 18.12.2013 statt.

Prüfungsausschuss:

Vorsitzender:	Prof. Dr. Andreas Schäfer
1. Gutachter:	Prof. Dr. Dieter Weiss
2. Gutachter:	Prof. Dr. Jaroslav Fabian
weiterer Prüfer:	Prof. Dr. Jascha Repp

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	1
2	Theoretische Grundlagen zu Graphen	3
2.1	Gitterstruktur und Bandverlauf	3
2.2	Relativistische Beschreibung und Pseudospin	5
2.3	Elektrischer Feldeffekt	7
2.4	Quanten-Hall-Effekt in SLG und BLG	9
2.5	Diffusionskonstanten	11
2.6	Epitaktisches Graphen auf SiC	12
3	Theorie der Spininjektion	15
3.1	Zwei-Kanal-Modell	15
3.2	Elektrische Spininjektion	16
3.2.1	Elektrochemisches Potential	17
3.2.2	Diffusion der Spinakkumulation	19
3.2.3	Spininjektionseffizienz	20
3.2.4	Conductivity mismatch Problem	23
3.2.5	Spinbottleneck-Effekt	26
4	Tunnelbarrieren und Magnetotransport	27
4.1	Grundlagen des Tunneleffekts	27
4.2	Spinabhängiges Tunneln und TMR-Effekt	30
4.3	Anisotroper Magnetowiderstand	32
4.4	Magnetooptischer Kerr-Effekt	33
5	Theorie der Spindetektion und Messaufbau	35
5.1	Spinventile in vertikaler und lateraler Anordnung	35
5.2	Nichtlokale Geometrie	36
5.3	Spinmanipulation (Hanle-Effekt)	42
5.4	Nichtlokaler Hanle-Effekt	43
5.5	Dreipunkt- („Interface“-) Hanle-Effekt	45
5.6	Spinrelaxationsmechanismen in Graphen	46
5.7	Messaufbau	51
6	Diskrepanz der Diffusionskonstanten	53
6.1	Lokalisierte Zustände in epitaktischem Graphen	53
6.2	Magnetische Momente in Graphen	55

7	Probenpräparation und Streifenanalyse	59
7.1	Herstellung von Tunnelkreuzen und Spinventilen	59
7.2	Tunnelbarrieren auf Graphen	63
7.2.1	Ultradünnes AlO_x auf Graphen	63
7.3	Tunnelkreuze und Reinigungsschritt	67
7.4	Magnetische Streifenanalyse	70
7.4.1	SQUID- und MOKE-Messungen	70
7.4.2	AMR-Messungen	74
7.5	Herstellung von Proben mit epitaktischem Graphen	78
8	Auswertung zu BLG	81
8.1	Spintransport mit transparenten Kontakten	81
8.2	Spintransport mit Tunnelkontakten	85
9	Auswertung zu SLG	91
9.1	Quanten-Hall-Effekt	91
9.2	Spintransport Probe A	95
9.3	Spintransport Probe B	100
10	Auswertung zu epitaktischem Graphen	111
10.1	Spin- und Transportmessungen	111
10.2	Mögliche Erklärungen	121
10.3	Dip-Merkmal bei verschwindendem Magnetfeld	123
11	Zusammenfassung und Ausblick	127
	Abbildungsverzeichnis	129
	Tabellenverzeichnis	131
	Literaturverzeichnis	133
	Anhang	143
	A Bilder	145
	B Prozessdokumentation	149
	C Danksagung	153

1 Einleitung und Motivation

*„Der Inhalt der Physik geht die Physiker an,
die Auswirkung alle Menschen.“*

(Friedrich Dürrenmatt (1921-1990), Schweizer Schriftsteller)

Geht man auf dieses Zitat von Friedrich Dürrenmatt näher ein, stellt man fest, dass es Spielraum für zwei unterschiedliche Interpretationsmöglichkeiten bietet. Allen, denen die teils sehr komplizierten Formeln und Modelle unverständlich erscheinen ist dennoch die Bedeutung der Physik bewusst, aber am Ende zählt für sie nur das, was man im Alltag anwenden kann. Die „Auswirkung“, also nur die Resultate und Entdeckungen, woraus viele moderne Erfindungen, wie z. B. Smartphones, Computer, Satelliten und vieles mehr, entstanden sind, sind von zentralem Interesse für die Allgemeinheit. Es gibt unzählige Beispiele, die im normalen Leben selbstverständlich sind und nicht mehr hinterfragt werden. Dass in den meisten Fällen die Gesetze der Physik dafür verantwortlich sind, spielt eher eine untergeordnete Rolle.

Aus der Perspektive eines Physikers hingegen stellt das obige Zitat vielmehr eine Motivation dar. Es sind gerade die unbekannten Effekte und offenen Fragestellungen, die erforscht und im Rahmen von physikalischen Gesetzmäßigkeiten, also mit dem „Inhalt der Physik“, verstanden werden müssen. Dieses Zitat kann somit für einen Physiker ein großer Ansporn sein, um interessanten Phänomenen auf den Grund zu gehen. Denn nur auf diese Weise kann man neue Technologien entwerfen und bereits vorhandene Dinge auf die nächste Entwicklungsstufe heben, sodass schließlich „alle Menschen“ davon profitieren können.

Unter eine solche Weiterentwicklung fällt auch die innovative Idee, dass man neben der Ladung den bisher in der Halbleiterelektronik vernachlässigten Spinfreiheitsgrad der Elektronen mit nutzen kann. Dieser vielversprechende Schritt könnte in der Zukunft den Bereich der Elektronik revolutionieren und läutet zugleich das neue Zeitalter der Spinelektronik bzw. der *Spintronik* ein [1,2].

Diese Überlegungen führen nun unmittelbar auf das eigentliche Thema der vorliegenden Dissertation. Hier wird im Folgenden die elektrische Injektion von spinpolarisierten Elektronen (*Kapitel 3*) aus einem Ferromagneten in das im Jahr 2004 [3,4] entdeckte „Wundermaterial“ Graphen behandelt (*Kapitel 2*). Bei diesem Prozess spielt der quantenmechanische Effekt des Tunnelns (*Kapitel 4*) eine entscheidende Rolle, denn erst durch das Einführen von homogenen Tunnelbarrieren zwischen Ferromagnet und Graphen können hohe Spininjektionseffizienzen erzielt werden.

Das in dieser Dissertation verwendete Material Graphen besteht dabei genau aus einer Atomlage von hexagonal angeordnetem Kohlenstoff. Aus diesem Grund kann es wegen der geringen Ausdehnung in z -Richtung, im Gegensatz zur xy -Ebene, als „echtes“ zweidimensionales System (Elektronengas) angesehen werden. Neben diesem Merkmal besitzt Graphen viele weitere neue physikalische Eigenschaften. Ein Beispiel hierfür ist die lineare Energiedispersion an den Eckpunkten der ersten Brillouinzone (K,K'-Punkte), die eine Beschreibung der Ladungsträger (masselose Dirac-Fermionen) durch die relativistische Dirac-Gleichung notwendig macht.

In dieser Arbeit wurden aber nicht nur Experimente an ein- und zweilagigem exfolierten Graphen durchgeführt (*Kapitel 8 und 9*), sondern auch an epitaktischem Graphen (*Kapitel 10*). Hier kann eine Diskrepanz zwischen Spin- und Ladungsdiffusionskonstante (*Kapitel 6*) durch einen erhöhten g -Faktor aufgelöst werden, der wiederum auf induzierte magnetische Momente zurückgeführt werden kann.

Durch die elektrische Spininjektion wird im nichtmagnetischen Graphen eine Spinakkumulation erzeugt, die in einer sogenannten nichtlokalen Messgeometrie zu einem reinen Spinstrom führt, der auch noch in einem bestimmten Abstand über einen zweiten Ferromagneten detektiert werden kann. Durch ein äußeres senkrechtes Magnetfeld kann dabei die injizierte Spindichte manipuliert (Hanle-Effekt) werden (*Kapitel 5*). Aus diesen Messungen können die für den Spintransport wichtigen Größen, wie die Spinrelaxationszeiten und -längen, extrahiert und mit den in der Literatur gefundenen Werten verglichen werden. Graphen scheint hierfür das ideale Ausgangsmaterial zu sein, denn aufgrund schwacher Spin-Bahn- und Hyperfein-Wechselwirkung werden zumindest theoretisch sehr lange Spinlebensdauern im Bereich von einigen Mikrosekunden erwartet [5, 6]. Da allerdings die experimentell gemessenen Zeiten deutlich darunter liegen, stellt sich die Frage, welche möglichen Ursachen dafür verantwortlich sein können und wie man diese gezielt vermindern kann. Genau diese Fragestellung ist die Grundlage und zugleich die Motivation der vorliegenden Arbeit, in der eine detaillierte Analyse des Spintransports in Bezug auf die Spinrelaxationsmechanismen in Graphen (*Kapitel 9*) neue Erkenntnisse liefern wird, die für zukünftige Spintronikanwendungen eine wichtige Rolle spielen.

Im Rahmen dieser Dissertation wurden zudem zwei Diplomarbeiten von mir betreut. Die erste Arbeit von Daniel Pachniowski [7] beschäftigte sich mit der Optimierung einer für die Spininjektion wichtigen Tunnelbarriere. In der zweiten Arbeit von Andreas Sandner [8] wurde das Schaltverhalten der ferromagnetischen Elektroden verbessert. Die Ergebnisse beider Abschlussarbeiten waren essenziell wichtig, da sie im Kontext dieser Dissertation viele Probleme lösen konnten und zu meinen vorherigen Beobachtungen ein schlüssiges Gesamtbild ergaben. Deshalb werden im Folgenden die wichtigsten Resultate beider Arbeiten (*Kapitel 7*) mit aufgenommen und diskutiert. Da beide Themen unmittelbar an meine Forschungsarbeit geknüpft waren, wurden nicht nur die experimentellen Messungen gemeinsam ausgewertet, sondern auch die theoretischen Grundlagen anhand vieler Publikationen erarbeitet. Daher lehnen sich die theoretischen Ausführungen in der vorliegenden Dissertation an den Theorieteil beider Diplomarbeiten und deren verwendeter Literatur an.

2 Theoretische Grundlagen zu Graphen

In diesem Kapitel werden kurz die theoretischen Grundlagen zu Graphen vorgestellt. Graphen besteht genau aus einer Monolage Graphit, also aus einer einzelnen Schicht von Kohlenstoffatomen (C-Atome), die in einem hexagonalen Gitter angeordnet sind. Die besonderen elektronischen Eigenschaften, wie beispielsweise eine quasi-relativistische Beschreibung der Ladungsträger oder auch der zusätzliche Freiheitsgrad des Pseudospins, machen Graphen zu einem sehr interessanten Modellsystem für Elektronen (Löcher) in zwei Dimensionen [9]. Neben all diesen neuen und interessanten Aspekten ist Graphen auch ein ideales Material für die relativ neue Forschungsrichtung der Spintronik, da aufgrund schwacher Spin-Bahn-Wechselwirkung hohe Spinlebensdauern erwartet werden. Des Weiteren zeigt das Kapitel auch die Unterschiede einer einzelnen Lage aus Graphen (SLG¹) und einer Doppellage aus Graphen (BLG²) auf. Es werden dabei unter anderem die Besonderheiten des Quanten-Hall-Effekts in SLG und BLG diskutiert. Abschließend werden die für die folgenden Kapitel wichtigen Diffusionskonstanten abgeleitet und die Eigenschaften von epitaktischem Graphen auf SiC erläutert, mit dem interessante Ergebnisse erzielt worden sind (siehe Kapitel 10).

2.1 Gitterstruktur und Bandverlauf

Graphen besteht in Folge einer sp^2 -Hybridisierung der einzelnen Kohlenstoffatome aus einem hexagonal angeordneten Kristallgitter mit zwei nicht äquivalenten C-Atomen A und B pro Einheitszelle, die jeweils ein anderes Untergitter durch ihre Gittervektoren aufspannen (vgl. Abb. 2.1(a)). Diese verschiedenen Untergitter werden im weiteren Verlauf auf den Begriff des *Pseudospins* führen. Alle sp^2 -hybridisierten Orbitale liegen in der xy -Ebene und bilden unter einem Winkel von 120° jeweils drei σ -Bindungen zu den nächsten Nachbarn in einem Abstand von $a_0 = 1,42 \text{ \AA}$ aus. Dadurch ergibt sich die Fläche $A_{u.c.}$ der Einheitszelle zu $A_{u.c.} = 3\sqrt{3} a_0^2/2$ [10–12]. Das p_z -Orbital hingegen ragt aus der Ebene heraus und kann seitlich zu sogenannten π -Bindungen überlappen. Infolgedessen entsteht eine π -Elektronenwolke sowohl ober- als auch unterhalb der Atomebene, die aufgrund der geringen Ausdehnung in

¹engl.: single-layer graphene

²engl.: bilayer graphene

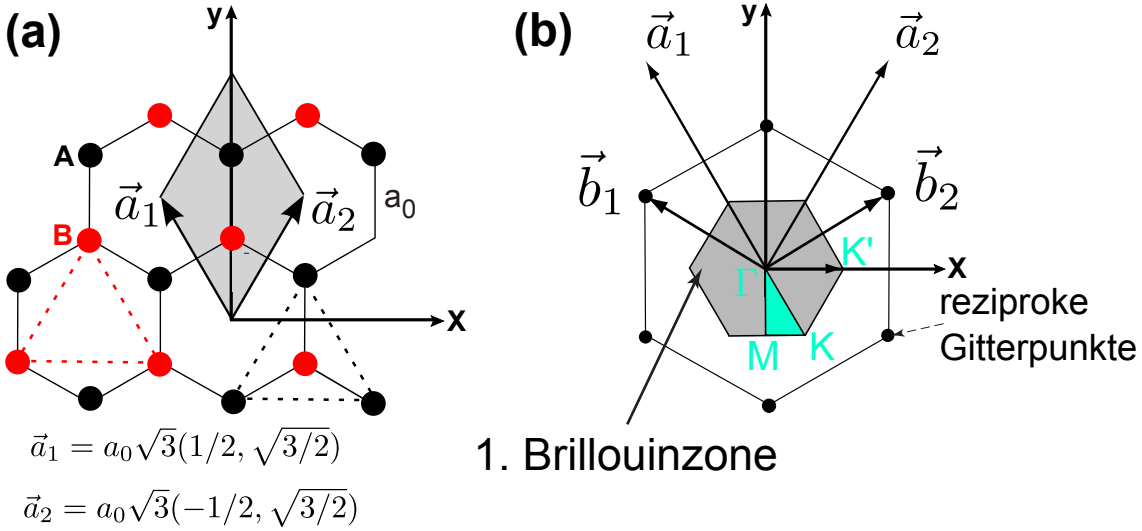


Abbildung 2.1:

(a) Graphen-Gitter mit den Gittervektoren $\vec{a}_{1,2}$ im Ortsraum und einer Einheitszelle (graue Fläche) mit zwei unterschiedlichen Atomen A und B (schwarze und rote Punkte). Außerdem sind die beiden Dreiecksuntergitter für die jeweiligen Atome A und B dargestellt (gestrichelte Linien). (b) Reziprokes Gitter mit Punkten hoher Symmetrie und den reziproken Gittervektoren $\vec{b}_{1,2}$. Aus [7].

z -Richtung im Vergleich zur xy -Ebene ein „echtes“ zweidimensionales Elektronengas (2DEG) bildet. Dieses π -Band bestimmt die elektrischen Transporteigenschaften, da es im Gegensatz zu den σ -Bändern energetisch näher an der Fermifläche liegt [7]. Man kann also sagen, dass sechs von den insgesamt acht Valenzelektronen einer Einheitszelle fest in σ -Bindungen gebunden sind und nur zwei Elektronen das bindende π -Band mit unterschiedlicher Spinausrichtung ($|\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\rangle$) besetzen. Das antibindende π^* -Band bleibt dagegen leer.

Um den Bandverlauf für Graphit berechnen zu können, wurde hierfür als Grundlage die Bandstruktur von Graphen bereits im Jahr 1947 von P. R. Wallace theoretisch abgeleitet [13]. Aber auch in neueren Publikationen wie in [14] wird auf die dafür zugrunde liegende „Tight-Binding-Näherung“ zurückgegriffen, um die Energiedispersion $E(\vec{k})$ für Graphen berechnen zu können. Es ergibt sich nach diesem Verfahren für ein symmetrisches Leitungs- und Valenzband mit dem Transferintegral t und den einzelnen Komponenten des Wellenvektors $k_{x,y}$ folgende Formel:

$$E_{\text{Graphen}}(k_x, k_y) = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right)} \quad (2.1)$$

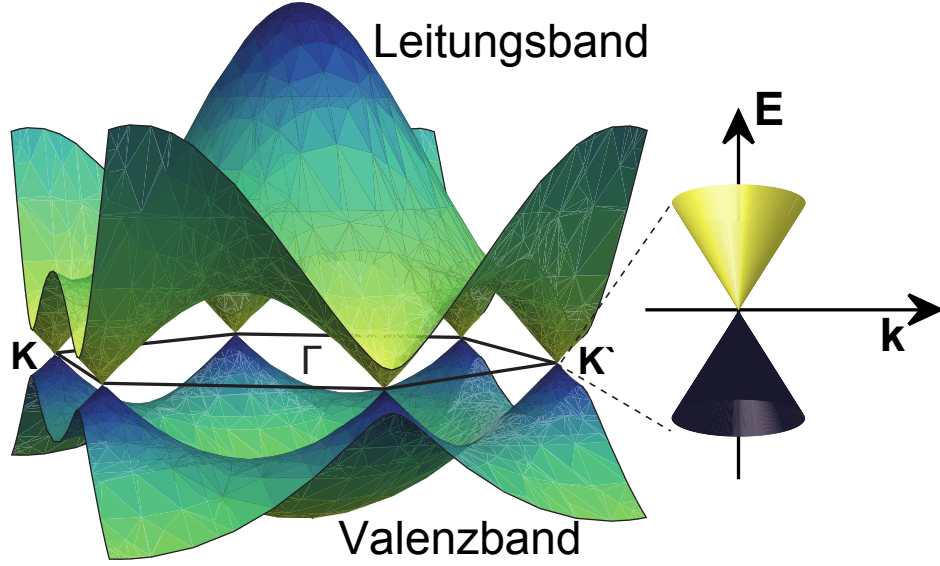


Abbildung 2.2:

Elektronische Bandstruktur von Graphen mit $t = -3$ eV. Es gibt sechs Berührungspunkte des Leitungs- und Valenzbandes. Für kleine Energien lässt sich das Spektrum durch zwei Doppel-Kegel beschreiben, in denen die Energiedispersion linear von $|\vec{k}|$ abhängt. Aus [15].

2.2 Relativistische Beschreibung und Pseudospin

Aus der graphischen Darstellung für die Bandstruktur in Abbildung 2.2 erkennt man sofort, dass sich das Valenz- und Leitungsband in Graphen an genau sechs Punkten berühren, die sich in jeweils drei nicht äquivalente K und K'-Punkte unterteilen lassen, in deren unmittelbaren Umgebung ($|E| \leq 1$ eV) das Energiespektrum durch folgende lineare Dispersion beschrieben werden kann [9, 16]:

$$E_{\pm}(\vec{k}) = \pm \hbar v_F |\vec{k}| = \pm \hbar v_F (k_x^2 + k_y^2)^{1/2} \quad (2.2)$$

E_{\pm} bezeichnet dabei die Differenz der Energie in Bezug auf die Fermienergie E_F . Die positive Lösung E_+ entspricht der Energie für die π^* -Elektronen im Leitungsband (LB) und die negative Lösung E_- die der π -Elektronen im Valenzband (VB). \vec{k} ist der Wellenvektor, \hbar die reduzierte Planck-Konstante und v_F steht für die Fermigeschwindigkeit, deren Wert zu $v_F = 1 \cdot 10^6$ m/s berechnet wurde und von dem experimentell gefundenen Wert von $v_F \approx 1,1 \cdot 10^6$ m/s nur gering abweicht [10, 12]. Für niedrige Energien formen VB und LB zwei kegelartige Strukturen (vgl. Abb. 2.2), die sich an den jeweiligen Spitzen berühren (Dirac-Punkte) und bei undotiertem Graphen genau an der Fermienergie E_F liegen. Durch eine Variation der Ladungsträgerdichte n (und somit auch der Fermienergie) mittels des in Kapitel 2.3 beschriebenen elektrischen Feldeffekts, kann man so gezielt zwischen Elektronen- und Löcherleitung wählen. Da aber in realen Proben die Ladungsträgerdichte am Dirac-Punkt aufgrund von „electron-hole puddles“ nicht ganz verschwindet [17], kann die

Lage der Fermienergie nicht exakt angegeben werden. Aus diesem Grund ist auch oft von dem Ladungsneutralitätspunkt die Rede, wenn das Graphen seinen maximalen Widerstand erreicht.

Graphen ist also ein Halbleiter mit verschwindender Bandlücke, dessen Ladungsträger aufgrund des linearen Bandverlaufs mit der relativistischen Dirac-Gleichung beschrieben werden, anstatt mit der nicht-relativistischen Schrödinger-Gleichung. Obwohl die Bewegung von Elektronen um Kohlenstoffatome eigentlich kein relativistisches Phänomen ist, kommt es aufgrund der Wechselwirkung mit dem periodischen hexagonalen Gitter zu neuen Quasiteilchen, die bei niedrigen Energien die Dirac-Gleichung erfüllen, eine effektive Lichtgeschwindigkeit $v_F=10^6$ m/s besitzen und keine *Ruhemasse* m_0 wegen Gleichung (2.2) haben. Diese Quasiteilchen werden daher auch als *masselose Dirac-Fermionen* bezeichnet und können als Elektronen angesehen werden, die ihre *Ruhmassen* m_0 verloren haben oder auch als Neutrinos, die die Elementarladung e besitzen [18].

Außerdem zeigt die lineare Dispersionsrelation in Gleichung (2.2), dass Elektronen und Löcher eine von der Richtung und Energie unabhängige Geschwindigkeit v_F haben. Anders formuliert bedeutet dies, dass die Ladungsträger in SLG nicht durch ein elektrisches Feld entlang ihrer Bewegungsrichtung beschleunigt oder abgebremst werden können. Die *effektive Masse* m_{eff} ist daher unendlich groß. Diese Tatsache lässt sich auch sofort aus der fehlenden Krümmung des Bandes in der Nähe der Dirac-Punkte ableiten (siehe Doppel-Kegel in Abb. 2.2). Werden die Elektronen (Löcher) allerdings durch ein magnetisches Feld senkrecht zur Bewegungsrichtung beschleunigt, dann hat die *effektive Masse* einen endlichen Wert (man spricht auch von der *Zyklotronmasse*), die am Dirac-Punkt komplett verschwindet [16]. Die Elektronenzustände können schließlich in jedem Doppelkegel bzw. Tal³ für Energien $|E| \leq 1$ eV durch einen Dirac-ähnlichen Hamilton-Operator \hat{H} beschrieben werden:

$$\hat{H} = \hbar v_F \begin{pmatrix} 0 & k_x + ik_y \\ k_x - ik_y & 0 \end{pmatrix} = \hbar v_F \vec{k} \cdot \vec{\sigma} \quad (2.3)$$

$\sigma = (\sigma_x, \sigma_y)$ bezeichnet die zweidimensionale Pauli-Matrix, \vec{k} ist der Wellenvektor des Quasiteilchens und die k -unabhängige Fermigeschwindigkeit v_F übernimmt stellvertretend die Rolle der Lichtgeschwindigkeit c . Das Auftreten der Pauli-Matrizen bedeutet auch, dass elektronische Zustände durch zweikomponentige Wellenfunktionen beschrieben werden müssen. Anders als in der Quantenelektrodynamik beziehen sich die einzelnen Komponenten der Wellenfunktion (Spinor) aber nicht auf den Elektronenspin „up“ und „down“, sondern tragen in diesem Fall der Tatsache Rechnung, dass das hexagonale Graphengitter aus zwei verschiedenen Untergittern A und B aufgebaut wird. Der Vektor $\vec{\sigma}$ im Hamilton-Operator \hat{H} wird daher als „Pseudospin“ definiert. Die daraus resultierende Spinorstruktur ist also eine Folge der zweiatomigen Basis des Graphengitters [9]. Diese Beschreibung erlaubt es nun analog zur

³im Englischen: valley

Helizität der Teilchenphysik, einen sogenannten Chiralitätsoperator einzuführen, der formal als eine Projektion des Pseudospins auf die Bewegungsrichtung der Ladungsträger angesehen werden kann [19]. Anders ausgedrückt koppelt der Pseudospin an die Richtung des Impulses und ist +1 für Elektronen und -1 für Löcher. Da der Pseudospin bei Streuprozessen erhalten bleibt, können die „Dirac“-Elektronen in einem Valley (K oder K') nicht an einer Potentialbarriere zurückgestreut werden, sodass sie letztendlich eine Transmissionswahrscheinlichkeit von 100 % bei senkrechtem Einfall besitzen. Es kommt zum sogenannten *Klein-Tunneln* [19–21].

Eine weitere Besonderheit von Graphen ist sein elektrischer Widerstand, der anders als bei gewöhnlichen Metallen oder Halbleitern (zumindest) theoretisch *nicht* von der Anzahl der Störstellen abhängt [22]. Infolgedessen lassen sich mit der gegenwertigen Technologie Beweglichkeiten im Bereich von $\mu = 20 \cdot 10^3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ auf SiO_2 -Substraten erzielen [19].

Insgesamt sind die quasi-relativistischen Ladungsträger in Graphen nun vierfach entartet. Eine zweifache Entartung lässt sich auf den neuen Freiheitsgrad des Pseudospins (Valley-Entartung) zurückführen und eine weitere zweifache Entartung wird dem „normalen“ Elektronenspin (Spin-up/Spin-down) zugeschrieben. Diese vierfache Entartung ist entscheidend für die Interpretation von Quanten-Hall-Messungen in Graphen, die unter anderem in [23, 24] experimentell untersucht wurden und in Kapitel 2.4 näher vorgestellt werden.

2.3 Elektrischer Feldeffekt

Die Möglichkeit, elektronische Eigenschaften von Materialien durch eine von außen angelegte Spannung zu kontrollieren, ist von zentraler Bedeutung für die moderne Elektronik. In vielen Fällen ist es der elektrische Feldeffekt, mit dem man die Ladungsträgerdichte eines Halbleiters verändern und infolgedessen den elektrischen Stromfluss steuern kann. Dafür muss aber das Material in ein elektrisch kontaktiertes Bauelement integriert werden [25]. Das erste System dieser Art mit exfolierten Graphenflocken, wie schematisch in Abbildung 2.3(a) dargestellt, wurde erfolgreich durch Novoselov *et al.* im Jahr 2004 hergestellt [3, 4] und begründete den Hype um das neue „Wundermaterial“ Graphen.

Die Ladungsträgerdichte n in Graphen kann also problemlos durch Anlegen einer Gatespannung V_g verändert werden, sodass der elektrische Strom sowohl von Löchern als auch von Elektronen getragen werden kann, mit Konzentrationen von jeweils bis zu 10^{13} cm^{-2} [9]. Die Gatespannung V_g ist dabei proportional zu n , da nach einem einfachen Kondensatormodell folgende Beziehungen für die Schichtleitfähigkeit σ_\square gelten:

$$\sigma_\square = en\mu = e \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{d} \frac{V_g}{e} \mu = C_g \mu V_g \propto V_g \quad (2.4)$$

d ist die Dicke des Dielektrikums (SiO_2 -Schicht), $\epsilon_r = 3,9$ die Dielektrizitätskonstante für SiO_2 und $C_g = 1,15 \cdot 10^{-4} \text{ C/m}^2\text{V}$ die Gatekopplung für $d = 300 \text{ nm}$.

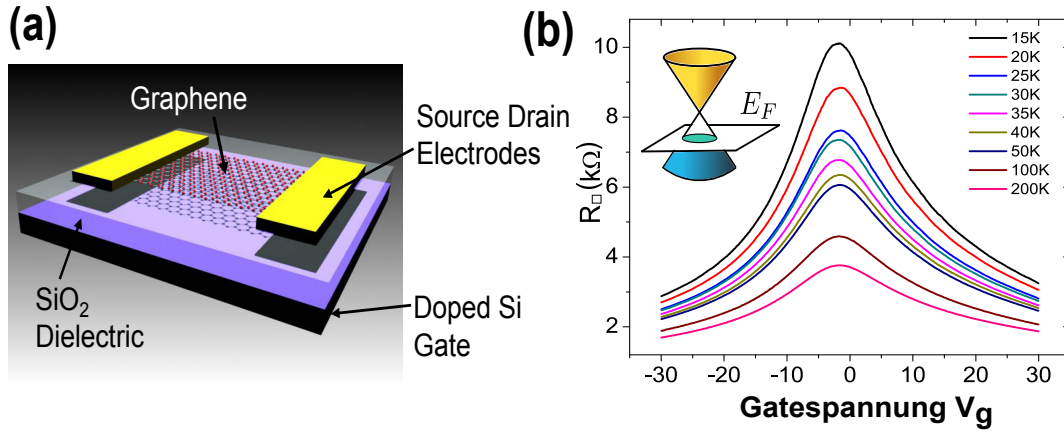


Abbildung 2.3:

(a) Schematischer Aufbau einer Feldeffektstruktur mit exfoliertem Graphen auf SiO₂ und einer dotierten Backgateelektrode aus Silizium. Aus [26].

(b) Typische temperaturabhängige Widerstände aufgetragen gegen die angelegte (Back)-Gatespannung V_g. Aus [27].

Wie bereits erwähnt, liegt die Beweglichkeit in guten Proben auf SiO₂-Substraten bei ungefähr $20 \cdot 10^3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und hängt zudem kaum von der Temperatur ab. Bemerkenswert ist, dass die Beweglichkeiten keine signifikante Abhängigkeit von der Ladungsträgerkonzentration zeigen. Die Schichtleitfähigkeit σ_{\square} ist daher proportional zur angelegten Gatespannung V_g bzw. zur Ladungsträgerdichte n. Deswegen kann man bei kleinen Gatespannungen relativ leicht die Beweglichkeiten der verwendeten Graphenflocken aus einem Fit an den linearen Verlauf von σ_{\square} extrahieren (siehe Auswertung, Kapitel 8). Bei großen Gatespannungswerten hingegen wird die Abhängigkeit der Leitfähigkeit zur Gatespannung nichtlinear [28].

In Abbildung 2.3(b) ist eine typische Transportmessung in Graphen gezeigt. Hier ist der temperaturabhängige Schichtwiderstand $R_{\square} = 1/\sigma_{\square}$ gegen die Gatespannung V_g aufgetragen. Man erkennt, dass der Widerstand am Ladungsneutralitätspunkt nicht wie bei idealem SLG ins Unendliche aufgrund einer verschwindenden Zustandsdichte divergiert [17]. Es existiert also im realen Graphen eine minimale Leitfähigkeit der Größenordnung e^2/h , auf die z. B. in [18, 19] näher eingegangen wird.

Da die typischen Werte der freien Weglänge $l_p = v_F \tau_p$ (τ_p ist die Impulsrelaxationszeit) einige hundert Nanometer betragen, wurden bis jetzt die meisten Experimente an Graphen im diffusiven Regime durchgeführt. Da man aber vor allem im ballistischen Regime interessante physikalische Effekte erwartet, geht der Trend hin zu immer kleineren Graphen-Präparaten [9]. Beispiele hierfür sind Graphen-Nanoribbons, in denen durch die räumliche Einschnürung eine für zukünftige Transistoren wichtige Bandlücke erzeugt wird (hohes on/off-Verhältnis) und außerdem magnetische Randzustände generiert werden können [18, 29]. Letzteres wurde auch im Rahmen einer von mir betreuten Masterarbeit⁴ näher untersucht (siehe Ausblick, Kapitel 11).

⁴Angefertigt von Matthias Berl; bei Abgabe der Dissertation noch nicht abgeschlossen.

2.4 Quanten-Hall-Effekt in SLG und BLG

Der im Jahre 1980 durch Klaus von Klitzing entdeckte Quanten-Hall-Effekt (QHE) beschreibt die Quantisierung des Hall-Widerstands $R_H = 1/\sigma_{xy}$ bei tiefen Temperaturen und hohen Magnetfeldern in ganzzahlige Bruchteile ν eines universellen Widerstandes in den Einheiten h/e^2 [30–32]. Der Füllfaktor $\nu = fN_{LL}$ gibt die Anzahl besetzter Landau-Niveaus N_{LL} mit Entartungsgrad f an. Die Entdeckung dieses Effekts wurde 1985 mit dem Nobelpreis für Physik honoriert. Er ist charakteristisch für zweidimensionale Elektron- bzw. Lochgase und sollte deswegen auch in Graphen zu beobachten sein. Im speziellen Fall eines nicht spinaufgelösten Landau-Niveaus ($f = 2$) mit dem Index $N_{LL} = 1, 2, 3, \dots$ nimmt der Füllfaktor nur die geradzahigen Werte $\nu = 2, 4, 6, \dots$ an.

In einer oder auch zwei Lagen aus Graphen gibt es nun einige Modifikationen, die im Grunde eine Folge der jeweiligen speziellen Bandstruktur sind (vgl. hierzu [18, 19] und Abb. 2.4). Bei konventionellen zweidimensionalen Halbleiterheterostrukturen sind die diskreten Landau-Niveaus noch äquidistant in der Zustandsdichte⁵ mit der Zyklotronenergie $\hbar\omega_c$ aufgespalten, wohingegen sich das Energiespektrum der Landau-Niveaus für masselose Dirac-Fermionen in SLG wie folgt ändert:

$$E_{N_{LL}} = \pm v_F \sqrt{2e\hbar B N_{LL}} \quad (2.5)$$

Das \pm -Vorzeichen bezieht sich auf Elektronen bzw. Löcher. Das Besondere an dieser speziellen Aufspaltung in SLG ist die Existenz des nullten Landau-Niveaus $N_{LL} = 0$ bei $E = 0$, welches je zur Hälfte von Elektronen und Löchern entgegengesetzter Chiralität aufgefüllt wird. Die Elektronen und Löcher teilen sich also diesen Grundzustand, sodass das erste Quanten-Hall-Plateau bereits bei halber Füllung des untersten Landau-Niveaus erscheint [25]. Aus Gleichung (2.5) ist außerdem ersichtlich, dass der energetische Abstand zwischen den ersten beiden Landau-Niveaus $\sqrt{2\hbar v_F^2 e B}$ beträgt, was einer Energie von 200 meV bei einem Magnetfeld von 30 T entspricht. Sie liegt somit weit über der thermischen Energie bei Raumtemperatur (≈ 26 meV). Aus diesem Grund konnten Novoselov *et al.* [33] den QHE in Graphen sogar bei diesen hohen Temperaturen experimentell nachweisen. Des Weiteren wachsen die Landau-Niveaus bei einem bestimmten Magnetfeld B mit $\sqrt{N_{LL}}$ an, was zu einer nicht mehr äquidistanten Aufspaltung führt. Diese Eigenschaft führt nun dazu, dass sich die Abfolge der quantisierten Plateaus in der Hall-Leitfähigkeit in Bezug auf den gewöhnlichen QHE wie folgt ändert:

$$\sigma_{xy} = \frac{4e^2}{h} \left(N_{LL} + \frac{1}{2} \right) \quad (2.6)$$

Aufgrund des in Gleichung (2.6) auftretenden Faktors $1/2$ ist auch immer wieder von dem halbzahligen QHE in einer Monolage Graphen die Rede, der aber nicht mit dem fraktionalen QHE in normalen Halbleitersystemen verwechselt werden darf.

⁵im Englischen: **density of states** (DOS)

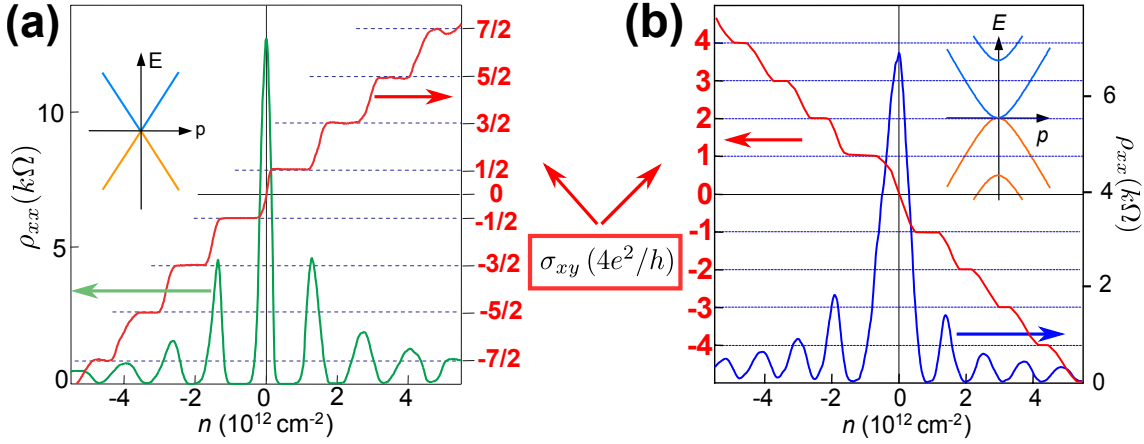


Abbildung 2.4:

(a) Quanten-Hall-Messung an SLG mit den dazugehörigen Shubnikov-de Haas Oszillationen. Die Hall-Plateaus von σ_{xy} treten bei halbzahligen Werten auf. Der Inset zeigt schematisch die lineare Energiedispersion von SLG. Nach [7, 24]. (b) Quanten-Hall-Messung an BLG mit ganzzahligen Hall-Plateaus. Der Inset zeigt schematisch die parabolische Energiedispersion von BLG. Nach [7, 34].

Die Zahl „4“ im Vorfaktor von Gleichung (2.6) spiegelt hier zudem die vierfache Entartung f (2x Spin- und 2x Valleyentartung) von SLG wider.

Geht man nun weiter zu einer Doppellage aus Graphen, dann verschwindet die Verschiebung um $1/2$ und es ergibt sich wieder die normale ganzzahlige Abfolge der Quanten-Hall-Plateaus in der Leitfähigkeit σ_{xy} :

$$\sigma_{xy} = \pm N_{LL} \frac{4e^2}{h} \quad (2.7)$$

Auf den ersten Blick zeigt der QHE in BLG also kein ungewöhnliches Verhalten. Bei genauerem Betrachten erkennt man aber in Abbildung 2.4(b), dass sich bei $N_{LL} = 0$ ganz im Gegensatz zu konventionellen Halbleitern kein Hall-Plateau ausbildet. Diese Anomalie kann durch die besonderen Eigenschaften der Quasiteilchen in BLG erklärt werden, die durch folgenden Hamilton-Operator beschrieben werden [18]:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \begin{pmatrix} 0 & (k_x - ik_y)^2 \\ (k_x + ik_y)^2 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.8)$$

Dieser Hamilton-Operator besteht sowohl aus Dirac- als auch Schrödinger-ähnlichen Termen der Form $\hat{p}^2/2m$. Eine direkte Folge hiervon ist, dass die Teilchen in einer Doppellage aus Graphen eine endliche Masse m besitzen. Sie werden daher auch als *massive Dirac-Fermionen* bezeichnet. Die Bandstruktur von BLG ist immer noch dadurch gekennzeichnet, dass sich Leitungs- und Valenzband berühren. In der direkten Umgebung sind allerdings die Bänder nicht mehr konisch, sondern parabolisch mit einer endlichen effektiven Masse. Aufgrund dieser modifizierten Bandstruktur

ergibt sich auch ein etwas anderes Energiespektrum der Landau-Niveaus, wobei ω_c die Zyklotronfrequenz ist:

$$E_{N_{LL}} = \pm \hbar \omega_c \sqrt{N_{LL}(N_{LL} - 1)} \quad (2.9)$$

Aus Gleichung (2.9) geht unmittelbar hervor, dass es bei der Energie $E_{N_{LL}} = 0$ genau zwei entartete Niveaus $N_{LL} = 0$ und $N_{LL} = 1$ gibt. Infolgedessen ist das Landau-Niveau bei $E_{N_{LL}} = 0$ genau achtfach entartet, was genau doppelt so viel ist wie bei all den anderen Niveaus. Genau diese Tatsache ist der Grund für das fehlende Plateau bei $N_{LL} = 0$ in Abbildung 2.4(b) und für das Auftreten ganzzahliger Füllfaktoren. Letzteres kann dadurch verstanden werden, dass auch bei BLG das nullte Landau-Niveau bei $E_{N_{LL}} = 0$ von Elektronen und Löchern geteilt wird. Wird dieses Niveau mit Elektronen (Löchern) gefüllt, dann entspricht es aber aufgrund der zusätzlichen doppelten Entartung im Gegensatz zum SLG einem vollständig gefüllten Elektronen- bzw. Löcherniveau. Das erste Hall-Plateau erscheint folglich bei ganzzahligen Füllfaktoren.

In einer Doppellage aus Graphen kann aber auch der „normale“ QHE wie in einer gewöhnlichen Halbleiterheterostruktur beobachtet werden. Mit dem im Abschnitt 2.3 beschriebenen Feldeffekt kann nicht nur die Ladungsträgerdichte n variiert, sondern auch eine Asymmetrie zwischen den einzelnen Graphenschichten induziert werden, die eine Bandlücke im Energiespektrum erzeugen kann [35]. Die so entstandene Bandlücke zerstört die zusätzliche Entartung des nullten Landau-Niveaus und man erhält somit die von zweidimensionalen Ladungsträgersystemen bekannte äquidistante Abfolge der Hall-Plateaus [18].

2.5 Diffusionskonstanten

In diesem Abschnitt werden nun die beiden Ladungsdiffusionskonstanten D_c für SLG und BLG hergeleitet, die vor allem bei der Interpretation der Spintransportmessungen in Kapitel 8, 9 und 10 (insbesondere bei der Auswertung der Hanle-Kurven) von zentraler Bedeutung sein werden. Hier wird die Tatsache ausgenutzt, dass der Spinfreiheitsgrad und die Ladung direkt miteinander verbunden sind, so dass die Diffusion beider Größen identisch ist. Zur Berechnung von D_c^{SLG} für SLG wird die Zustandsdichte $g^{SLG}(E)$ der Dirac-Fermionen benötigt, die anders als im gewöhnlichen 2DEG direkt proportional zur Energie ist [10, 36]:

$$g^{SLG}(E) = \frac{g_s g_\nu}{2\pi} \frac{|E|}{\hbar^2 v_F^2} \quad (2.10)$$

Hier stehen die Faktoren $g_s = 2$ und $g_\nu = 2$ für die zweifache Spin- bzw. Valleyentartung. Durch Integration von Gleichung (2.10) erhält man die Ladungsträgerdichte $n(E_F) = g_s g_\nu \pi E_F^2 / \hbar^2 v_F^2$ an der Fermienergie E_F . Mit Hilfe der Einstein-Relation $(R_\square)^{-1} = \sigma_\square = e^2 g(E_F) D$ kann man schließlich folgenden Ausdruck für die Ladungsdiffusionskonstante D_c^{SLG} finden:

$$D_c^{SLG} = \frac{\hbar v_F}{2e^2 \sqrt{g_s g_\nu \pi R_\square} \sqrt{n}} = \frac{1}{2} l_p v_F = \frac{1}{2} \tau_p v_F^2 = \frac{\hbar v_F}{2e} \sqrt{n \pi} \mu \quad (2.11)$$

Für kleine Ladungsträgerdichten im Bereich von $|n| < 0,5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ müssen allerdings Verbreiterungseffekte in der DOS mitberücksichtigt werden (siehe Auswertung, Kapitel 9) [16, 37].

Aber auch für BLG kann ein ähnlicher Ausdruck für D_c gefunden werden. Wie bereits erwähnt sind hier die Bänder um den K- bzw. K'-Punkt parabolisch. Zudem besteht die Möglichkeit, Bandlücken durch Anlegen äußerer Gatespannungen zu induzieren [35, 38]. Im Falle einer verschwindenden Bandlücke ändert sich die Zustandsdichte im Vergleich zum SLG zu [16, 39]:

$$g^{BLG}(E) = \frac{g_s g_v}{4\pi \hbar^2 v_F^2} (2E + \gamma_1) \quad (2.12)$$

Es ergibt sich daher auch eine modifizierte Diffusionskonstante D , wobei γ_1 die Zwischenlagen-Kopplungsenergie in BLG ist:

$$D_c^{BLG} = \frac{\sigma_{\square}}{e^2} \frac{\pi \hbar v_F}{\sqrt{4\pi n(E) + \frac{\gamma_1^2}{\hbar^2 v_F^2}}} \quad (2.13)$$

Bei der Auswertung zu Bilayer Graphen in Kapitel 8 werden für die Berechnung der Ladungsdiffusionskonstante D_c die experimentell gefundenen Werte für die Kopplungsenergie nach [40] verwendet ($\gamma_1 = 0,43 \text{ eV}$ für Elektronen und $\gamma_1 = 0,52 \text{ eV}$ für Löcher), die sehr nahe bei dem theoretischen Wert $\gamma_1 = 0,37 \text{ eV}$ liegen [10].

2.6 Epitaktisches Graphen auf SiC

In Kapitel 10 im Auswerteteil dieser Dissertation werden Ergebnisse gezeigt, die nicht an exfolierten Graphenfloken erzielt worden sind, sondern in einem speziellen Graphensystem, welches im Folgenden näher vorgestellt wird. Die Ausführungen richten sich dabei größtenteils nach [16, 41].

Bereits im Jahr 1962 wurde von Badami gezeigt, dass Graphit auf Siliziumcarbid (SiC) entsteht, wenn das Substrat über $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum erhitzt wird [42]. Aus diesem Grund ist die Idee nicht neu, Graphen auf SiC herzustellen. Es wurden sogar noch vor der berühmten mechanischen Exfoliation durch Geim und Novoselov im Jahr 2004 [3] erste Messungen durchgeführt. Allerdings konnten mit dieser Graphen-Prozessierung auf SiC lange Zeit keine qualitativ hochwertigen Monolagen hergestellt werden. Der Hauptgrund hierfür war die ungenaue Kontrolle des Wachstumsprozesses. Erst in den letzten Jahren gelang es verschiedenen Gruppen unabhängig voneinander die Graphenqualität zu erhöhen [43–45], sodass nun die Möglichkeit besteht, genauere Untersuchungen an diesem „neuen“ epitaktischen Graphensystem durchzuführen und die Ergebnisse mit denen in exfolierten Floken auf SiO_2 zu vergleichen. Leider sprechen die hohen Waferkosten und die großen Wachstumstemperaturen immer noch gegen diese Herstellungsmethode.

Es überwiegt dennoch der Vorteil, dass SiC ein Halbleiter mit großer Bandlücke ist. Aus diesem Grund ist man mit dieser Wachstumsmethode auf SiC, im Gegensatz

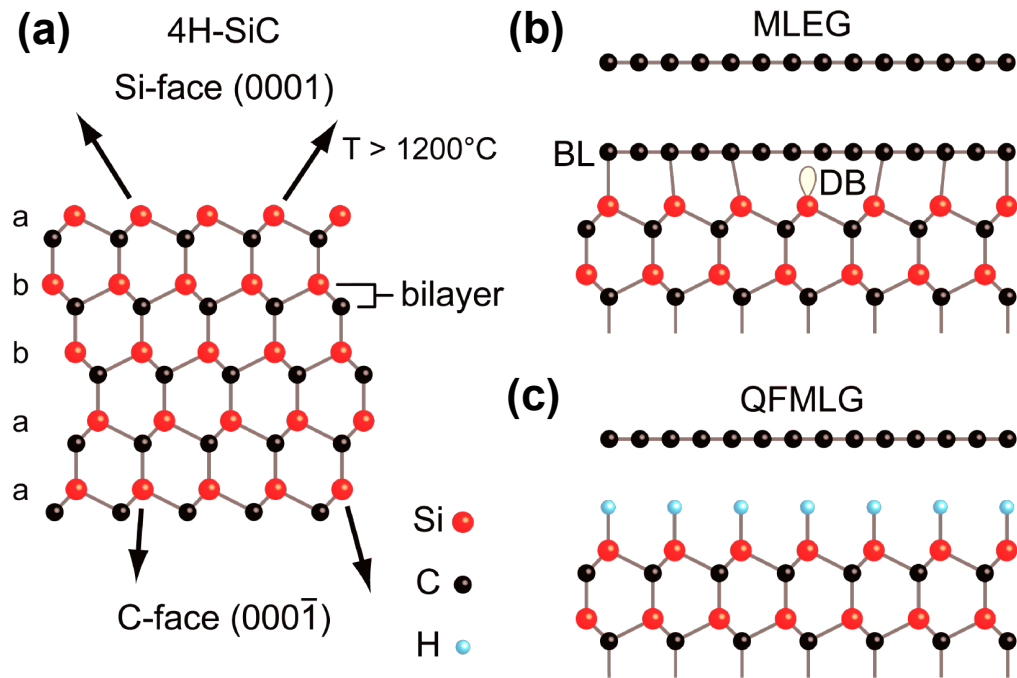


Abbildung 2.5:

(a) Zweidimensionale Projektion eines 4H-SiC Kristalls. Die Buchstaben „a“ und „b“ stehen für die jeweiligen SiC-Doppellagen und nicht für die relative Position. Eine Doppellage (a oder b) ist durch die Position des nächsten C-Atoms in Hinblick auf ein Si-Atom gegeben. Ist das C-Atom links unten, dann bedeutet diese Stellung „a“, ist es rechts unten, dann spricht man von „b“. (b) Eine Monolage epitaktisches Graphen (MLEG) auf der Si-Seite mit dazugehöriger Pufferschicht, die teils kovalent an das Substrat gebunden ist. Außerdem erkennt man einige „dangling bonds“ (DB) mancher Si-Atome. (c) Quasifreistehendes Graphen auf einer mit Wasserstoff abgesättigten Si-Seite. Nach [46, 50].

zum CVD (chemical vapour deposition⁶) gewachsenem Graphen auf Kupfer [47], nicht auf bestimmte Transfertechniken (auf isolierende Substrate) angewiesen, welche die Qualität stark verschlechtern können. Da das Substrat SiC offensichtlich eine entscheidende Rolle spielt, wird im Folgenden näher auf dessen Aufbau eingegangen. SiC besteht aus zwei benachbarten Lagen (Bilayer) von Silizium- und Kohlenstoffatomen, die entweder parallel (aa) oder auch antiparallel angeordnet (ab) sein können (vgl. Abb. 2.5(a)). Aufgrund dieser Bilayer-Struktur des Kristalls besitzen die zwei unterschiedlichen Oberflächen entweder Si- oder C-Atome. Man spricht daher auch von der C-Seite bzw. der Si-Seite. Die Reihenfolge der einzelnen Doppellagen (a oder b) kann im Allgemeinen sehr kompliziert sein. Üblicherweise verwendet man aber meist nur Graphen auf sogenanntem 4H-SiC (aabb) oder 6H-SiC (aaabbb), wobei Letzteres hier in dieser Dissertation verwendet wird (siehe Kapitel 10).

⁶im Deutschen: chemische Gasphasenabscheidung

Wird nun das SiC-Substrat auf Temperaturen $T > 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Ultrahochvakuum (UHV) erhitzt, sublimiert Silizium aus den obersten Schichten und die zurück bleibenden Kohlenstoffatome formen sich neu an der Oberfläche sp^2 -hybridisiert an. Es entsteht auf diese Weise Graphen mit einer dreimal höheren Flächendichte an Kohlenstoffatomen als in einer SiC-Schicht. Folglich werden drei Doppellagen von SiC verbraucht, um eine Monolage epitaktisches Graphen (MLEG) zu erzeugen. Das Wachstum auf der Si-Seite dauert dabei viel länger als auf der kohlenstoffterminierten Seite. Eine wichtige Voraussetzung für die Entstehung homogener und sehr glatter Graphenschichten ist das zusätzliche Einbringen von Argon bei Atmosphärendruck [45]. Durch diesen Schritt wird die Verdampfungsrate von Si reduziert, was letzten Endes zu einer besseren Kontrolle des Graphenwachstums führt.

Das so entstandene MLEG liegt auf einer sogenannten Pufferschicht⁷, welche die gleiche hexagonale Anordnung der C-Atome von Graphen hat, aber aufgrund einer partiellen kovalenten Bindung zu den Si-Atomen des SiC-Substrats keine π -Bänder ausbildet und somit elektrisch isolierend ist. Diese Pufferschicht, oder auch „nullte“ Graphenlage genannt, trägt also *nicht* zu den Transporteigenschaften des darauf liegenden Graphens bei, kann aber bei der Interpretation einer experimentell beobachteten Diskrepanz zwischen Spin- und Ladungsdiffusionskonstante eine entscheidende Rolle spielen [48]. Auf diese Thematik wird in Kapitel 6 und insbesondere auch im Auswertekapitel 10 noch detaillierter eingegangen. Neben den starken Bindungen sind aber auch immer wieder wegen unterschiedlicher Gitterstrukturen von Graphen und SiC unabgesättigte Si-Grenzflächenbindungen, sogenannte „dangling bonds“ (DB), zwischen dem BL und der Graphenschicht zu finden (vgl. Abb.2.5(b)).

Da man vermutet, dass diese DB zusätzliche Streuzentren für die Ladungsträger in Graphen sind, wird an verschiedenen Lösungen geforscht, mit denen die starke Bindung der Pufferschicht an das Substrat verringert bzw. komplett aufgebrochen werden kann. Dabei stellt sich auch die Frage, wie man die offenen Si-Bindungen sättigen kann. Ein möglicher Ansatz besteht darin, die Proben nach dem Graphenwachstum auf Temperaturen von über $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ in einer Atmosphäre aus molekularem Wasserstoff (H_2) zu erhitzen [49,50]. Es konnte gezeigt werden, dass die offenen DB durch Interkalation mit Wasserstoff abgesättigt werden können. Dadurch wird die Pufferlage komplett vom Substrat entkoppelt, wodurch sie selbst zu einer neuen Lage aus Graphen wird, das nun auf der mit Wasserstoff passivierten Oberfläche des SiC-Substrats liegt. Mit dieser „quasi-freistehenden“ Monolage aus Graphen (QFMLG) werden aber in der vorliegenden Dissertation keine Spintransportexperimente durchgeführt aus denen die interessanten Größen, wie z. B. die Spinlebensdauer, extrahiert werden können. Um diese Experimente zu verstehen, werden in den nächsten Kapiteln 3, 4 und 5 die wichtigsten theoretischen Grundlagen zur Spininjektion, Spindetektion oder auch zur Theorie des Tunneleffekts detailliert vorgestellt.

⁷im Englischen: **buffer layer** (BL)

3 Theorie der Spininjektion

Eine Nichtgleichgewichts-Spindichte, also eine ungleiche Anzahl von up- und down-Spins kann durch einen elektrischen Strom in ein nichtmagnetisches Material (NM), wie z. B. einen Halbleiter, transportiert werden [51]. Der Strom fließt dabei von einem ferromagnetischen Material (FM) über die Grenzfläche hin zu einem nichtmagnetischen Material. Unter der Annahme, dass das Spinungleichgewicht über den FM/NM-Kontakt erhalten bleibt, kommt es zu einer nicht verschwindenden Spindichte im NM. Diese sogenannte induzierte Spinakkumulation, das einem Ensemble an Spins mehrerer Elektronen entspricht, relaxiert über die Spindiffusionslänge L_s wieder zurück ins Gleichgewicht. Die folgende vorgestellte Theorie richtet sich hauptsächlich nach dem Standardmodell der Spininjektion [52–56, 60]. Alternative Beschreibungen, die auch ein Drift-Diffusions-Modell über eine FM/NM-Grenzfläche beinhalten, finden sich in Publikationen von Johnson und Silsbee [61, 62].

3.1 Zwei-Kanal-Modell

Da sich Elektronen mit Majoritäts- (\uparrow) und Minoritätsspin (\downarrow) in einem Ferromagneten bei Streuprozessen nicht stark mischen, kann die Gesamtleitfähigkeit σ in guter Näherung als Summe der einzelnen Leitfähigkeiten σ_\uparrow bzw. σ_\downarrow für die jeweilige Spinprojektion ausgedrückt werden [63–65]. Da in einem FM wegen der Austauschwechselwirkung die spinabhängigen Zustandsdichten $g_{\uparrow,\downarrow}(E_F)$ in ihrer Energie verschoben sind, kommt es zu unterschiedlichen Fermigeschwindigkeiten v_F , Impuls-Relaxationszeiten τ_p , mittleren freien Weglängen l_e , Diffusionskonstanten D und aufgrund der Einstein-Relation $\sigma = e^2 g(E_F) D$ auch zu unterschiedlichen spinabhängigen Leitfähigkeiten:

$$\sigma_\uparrow = g_\uparrow e^2 D_\uparrow, \quad \text{mit } D_\uparrow = \frac{1}{3} v_{F\uparrow} l_{e\uparrow} \quad (3.1)$$

$$\sigma_\downarrow = g_\downarrow e^2 D_\downarrow, \quad \text{mit } D_\downarrow = \frac{1}{3} v_{F\downarrow} l_{e\downarrow} \quad (3.2)$$

Eine Erweiterung des Modells findet man in [66] und [67]. Hier wurde sowohl der Effekt der inelastischen Streuung an Magnonen als auch der Spinmischung (Austausch der beiden Spinkanäle) mitberücksichtigt. Mit oben eingeführten Definitionen lässt sich nun auch die intrinsische „bulk“-Spinpolarisation $P_{\sigma F}$ einführen, die in üblichen 3d-Ferromagneten bis zu 50 % betragen kann. In nichtmagnetischen Materialien gibt

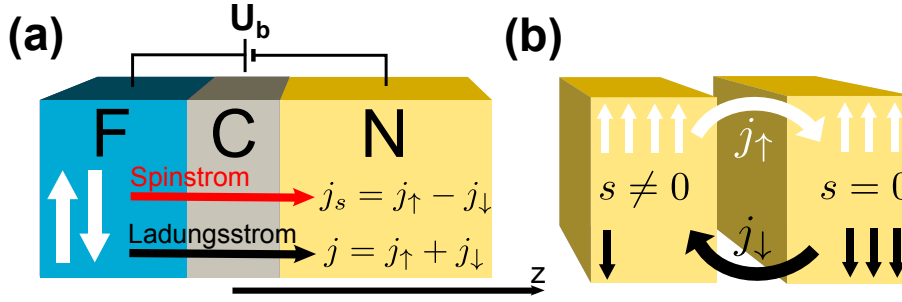


Abbildung 3.1:

(a) Skizze eines F/C/N-Übergangs unter dem Einfluss einer externen Spannung U_b . (b) Reine Spindiffusion im nichtmagnetischen Material, die das Spinungleichgewicht $s \neq 0$ auf der linken Seite ausgleicht. Es kommt zu einem Spinstrom $j_s = j_\uparrow - j_\downarrow \neq 0$. Aus [7].

es keine Spinpolarisation, da die beiden Leitfähigkeiten aufgrund fehlender Austauschwechselwirkung für Majoritäts- und Minoritätsladungsträger gleich sind.

$$P_{\sigma F} = \frac{\sigma_\uparrow - \sigma_\downarrow}{\sigma_\uparrow + \sigma_\downarrow} =: \frac{\sigma_s}{\sigma} \quad (3.3)$$

3.2 Elektrische Spininjektion

Fließt ein elektrischer Strom von spinpolarisierten Elektronen in z -Richtung von einem Ferromagneten (F) senkrecht über einen Kontakt (C) in einen Nichtmagneten (N), wie z. B. einem Halbleiter oder auch Graphen, und bleibt dabei das Spinungleichgewicht in N erhalten, so spricht man von elektrischer Spininjektion (vgl. Abbildung 3.1(a)). Wie bereits erwähnt sind in einem Ferromagneten die Leitfähigkeiten für die jeweilige Spinrichtung unterschiedlich. Dies führt nun dazu, dass es in einem FM neben dem normalen Ladungsstrom $j = j_\uparrow + j_\downarrow$ einen zusätzlichen Spinstrom $j_s = j_\uparrow - j_\downarrow$ gibt, welcher eine endliche Nettomagnetisierung in positive oder auch negative z -Richtung transportiert. Ferromagneten sind also ideale Kandidaten für die Injektion eines Spinungleichgewichts in nichtmagnetische Materialien [57]. Nimmt man an, dass ein endlicher Ladungsstrom über den Kontaktbereich C fließt und dabei der Spinzustand der Elektronen erhalten bleibt (siehe Kapitel 3: Tunneleffekt), dann kann man die Menge an induzierter Spindichte im NM relativ leicht berechnen; sie ist: $jP_{\sigma F}$. Diese Abschätzung ist aber sehr ungenau, da es, wie im Folgenden gezeigt wird, im FM selbst zu einer Spinakkumulation an der F/N-Grenzfläche kommt. Dieses induzierte Spinungleichgewicht $s = n_\uparrow - n_\downarrow$ kann durch die Kontinuitätsgleichung (3.4) mit der sogenannten Spinrelaxationszeit τ_s im Dissipationsterm beschrieben werden [60]:

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \frac{\partial j_s}{\partial z} = -\frac{s}{\tau_s} \quad (3.4)$$

Das Spinungleichgewicht bleibt also im Gegensatz zu der Gesamtelektronendichte $n = n_{\uparrow} + n_{\downarrow}$ *nicht* erhalten, sondern nähert sich über spinrelaxierende Mechanismen, wie z. B. Spin-Flip Streuung, seinem Gleichgewichtswert (in N gleich Null) an. Die gesamte induzierte Spindichte fällt dabei innerhalb der charakteristischen Spindiffusionslänge L_s auf den e-ten Teil des Anfangswertes ab. Der Spinstrom in z -Richtung $j_s(z) = j_{\uparrow}(z) - j_{\downarrow}(z)$ wird als die Differenz beider Teilströme für die jeweilige Spinrichtung j_i mit $i = \uparrow, \downarrow$ definiert:

$$j_i = \sigma_i E - e D_i \nabla s \quad (3.5)$$

Im Allgemeinen kann also der Strom einer Spinsorte sowohl durch einen Drift- als auch durch einen Diffusionsanteil beschrieben werden. Die Diffusion wird dabei durch eine Abweichung δs vom Gleichgewicht (eq.) getrieben. In einem nichtmagnetischen Material gilt $\delta s = s$ und $s_{eq.} = 0$.

Dieser Fall ist in Abbildung 3.1(b) qualitativ gezeigt. Ein Spinungleichgewicht auf der linken Seite ($s \neq 0$) wird durch betragsmäßig gleiche Diffusionsströme j_{\uparrow} und j_{\downarrow} ausgeglichen. Es fließt also nur ein Spinstrom und kein Ladungsstrom. Im Ferromagneten ist bereits das Gleichgewicht von Null verschieden, da die Zustandsdichten für Majoritäts- und Minoritätspin durch die Austauschenergie verschoben sind, daher gilt in diesem Fall $\delta s = s - s_{eq.}$.

3.2.1 Elektrochemisches Potential

Im vorherigen Kapitel wurde gezeigt, dass ein angelegtes elektrisches Feld durch Drift genauso einen Strom erzeugen kann wie eine induzierte Spinakkumulation durch Diffusion. Beide Effekte können mit dem elektrochemischen Potential $\mu_{\uparrow, \downarrow}$ verknüpft werden, sodass sich der Strom für jede Spinprojektion folgendermaßen ausdrücken lässt [57]:

$$\begin{aligned} j_{\uparrow} &= -\frac{1}{e} \sigma_{\uparrow} \nabla \mu_{\uparrow} \\ j_{\downarrow} &= -\frac{1}{e} \sigma_{\downarrow} \nabla \mu_{\downarrow} \end{aligned} \quad (3.6)$$

mit

$$\mu_{\uparrow, \downarrow} = \epsilon_{\uparrow, \downarrow} + e\Phi \quad (3.7)$$

Φ ist das elektrische Potential und $\epsilon_i = n_i / g(E_F)$ das chemische Potential im linearen Responseregime, gegeben durch die Zustandsdichte $g(E_F)$ an der Fermienergie E_F und die Ladungsträgerdichte n_i der jeweiligen Spinsorte [58]. Ist nun eine künstlich erzeugte Spindichte in einem System vorhanden, so wird diese durch unterschiedliche elektrochemische Potentiale μ_{\uparrow} und μ_{\downarrow} modelliert.

In diesem Zusammenhang kann man einige spinabhängige Größen definieren, die im Verlauf dieser Arbeit von Bedeutung sind:

$$\begin{aligned}\mu_s &= \frac{1}{2}(\mu_\uparrow - \mu_\downarrow), & \mu &= \frac{1}{2}(\mu_\uparrow + \mu_\downarrow) \\ \sigma_s &= \sigma_\uparrow - \sigma_\downarrow, & \sigma &= \sigma_\uparrow + \sigma_\downarrow \\ g_s &= g_\uparrow - g_\downarrow, & g &= g_\uparrow + g_\downarrow\end{aligned}$$

Man kann die Gleichungen (3.6) und (3.7) als eine Erweiterung zum ohmschen Gesetz $j = \sigma E = \sigma \nabla \Phi$ ansehen. Der Gradient des elektrochemischen Potentials μ beschreibt dabei die jeweiligen Drift- und Diffusionsanteile. Da sich die folgenden Formeln nach dem Standardmodell der Spininjektion richten, sind alle auftretenden Potentiale wie μ und μ_s eigentlich *quasichemische* Potentiale (siehe [53]). Durch Multiplikation mit der Elementarladung ($-|e|$) können die *quasichemischen* Potentiale aber wieder in die *elektrochemischen* Potentiale überführt werden, so dass die nächsten Gleichungen wieder konsistent mit der Definition des Stroms in Gleichung (3.6) werden. Dies wurde allerdings der Übersicht wegen im Folgenden vernachlässigt, der Begriff des *elektrochemischen* Potentials wird aber beibehalten.

Eine tragende Rolle übernimmt von nun an vor allem das (Spin)elektrochemische Potential μ_s , da es direkt mit dem Spinungleichgewicht δs verbunden ist [52]. Daher wird auch oft der Begriff der **Spinakkumulation** synonym für μ_s verwendet.

$$\delta s = 4e \frac{g_\uparrow g_\downarrow}{g} \mu_s \quad (3.8)$$

Die Gleichung (3.8) ist insofern als wichtiges Ergebnis des Standardmodells der Spininjektion zu werten, als dass eine Spindichte ein elektrochemisches Potential erzeugen kann. Vereinfacht ausgedrückt bedeutet dies, dass man injizierte Spins auch elektrisch detektieren kann. Mit den oben eingeführten Größen kann man nun den Ladungs- und Spinstrom in einer symmetrisierten Form angeben:

$$j = \sigma \nabla \mu + \sigma_s \nabla \mu_s \quad (3.9)$$

$$j_s = \sigma_s \nabla \mu + \sigma \nabla \mu_s \quad (3.10)$$

Man sieht sofort, dass im allgemeinen Fall $\sigma_s \neq 0$ (vgl. Ferromagnet) sowohl Ladungsstrom als auch Spinstrom gekoppelt sind. Man spricht in diesem Zusammenhang auch immer wieder von dem (*Silsbee-Johnson*) *spin charge coupling*. Dies bedeutet, dass ein Gradient im elektrochemischen Potential bei Abwesenheit einer Spinakkumulation ($\mu_s = 0$) einen Spinstrom erzeugen kann. Diese Tatsache wird genau bei der **elektrischen Spininjektion** ausgenutzt. Umgekehrt kann aber auch ein Gradient in der Spinakkumulation einen Ladungsstrom hervorrufen, was vor allem bei der **elektrischen Spindetektion** eine wichtige Rolle spielen wird (siehe Kapitel 5).

Im speziellen Fall von $\sigma_s = 0$ (in einem NM) wird der Ladungsstrom nur durch einen Gradienten im elektrochemischen Potential erzeugt. Der Spinstrom hingegen ist aufgrund einer vorhandenen Spinakkumulation rein diffusiver Natur. Auf diese auftretende Diffusion wird im nächsten Abschnitt detaillierter eingegangen.

3.2.2 Diffusion der Spinakkumulation

In diesem Abschnitt wird die Diffusionsgleichung für die Spinakkumulation hergeleitet, deren Lösung für einen F/C/N-Übergang fundamentale Erkenntnisse über das Konzept der Spininjektion und -detektion liefert. Außerdem führt diese Diffusionsgleichung im Verlauf der vorliegenden Arbeit auf die zentrale Größe der messbaren Spininjektionseffizienz. Löst man nun die Ladungsstromgleichung (3.9) nach $\nabla\mu$ auf und setzt es in den Spinstrom in Gleichung (3.10) ein, so erhält man:

$$\begin{aligned} j_s &= \sigma_s \nabla\mu + \sigma \nabla\mu_s \\ &= P_\sigma j + 4 \nabla\mu_s \frac{\sigma_\uparrow \sigma_\downarrow}{\sigma} \end{aligned} \quad (3.11)$$

Für die sogenannte Strom-Spinpolarisation $P_j = j_s/j$ ergibt sich somit:

$$P_j = P_\sigma + \frac{1}{j} 4 \nabla\mu_s \frac{\sigma_\uparrow \sigma_\downarrow}{\sigma} \quad (3.12)$$

Aus dieser Gleichung geht hervor, dass es möglich ist, eine relativ große Strom-Spinpolarisation trotz niedriger Anfangs-Spinpolarisation P_σ zu generieren. Dazu muss der Gradient der Spinakkumulation nur groß genug gewählt werden. Wie im vorherigen Unterkapitel 3.2.1 bereits gezeigt, sind Ladungs- und Spinstrom im allgemeinen Fall verschiedener Leitfähigkeiten σ_\uparrow und σ_\downarrow gekoppelt. Die dazugehörigen Kontinuitätsgleichungen unterscheiden sich dennoch, da eine Ungleichgewichtsspindichte im Gegensatz zur Gesamtladung *nicht* erhalten bleibt. Deshalb gibt es unter der Annahme einer zeitlich konstanten Spin- und Ladungsdichte folgende Modifikationen für Ladungs- und Spinstrom:

$$\begin{aligned} \nabla j_s &= e \frac{\delta s}{\tau_s} \\ \nabla j &= 0 \end{aligned} \quad (3.13)$$

Setzt man den Spinstrom aus Gleichung (3.11) in Gleichung (3.13) ein, so erhält man:

$$\nabla j_s = \nabla \left(P_\sigma j + \nabla\mu_s \frac{4\sigma_\uparrow \sigma_\downarrow}{\sigma} \right) = 4 \frac{\sigma_\uparrow \sigma_\downarrow}{\sigma} \nabla^2 \mu_s \quad (3.14)$$

Man kann aber auch δs in Gleichung (3.13) durch die Beziehung (3.8) ersetzen:

$$\nabla j_s = e \frac{\delta s}{\tau_s} = 4e^2 \mu_s \frac{g_\uparrow g_\downarrow}{g} \frac{1}{\tau_s} \quad (3.15)$$

Ein Vergleich beider Gleichungen (3.14) und (3.15) führt zu der wichtigen **Diffusionsgleichung für die Spinakkumulation** $\mu_s(z)$:

$$\nabla^2 \mu_s(z) = \frac{\mu_s(z)}{L_s^2} \quad (3.16)$$

L_s entspricht der verallgemeinerten Spindiffusionslänge und ist gegeben durch:

$$L_s = \sqrt{\bar{D}\tau_s} \quad (3.17)$$

\bar{D} ist die verallgemeinerte Diffusionskonstante:

$$\bar{D} = \frac{g}{g_{\uparrow}/D_{\downarrow} + g_{\downarrow}/D_{\uparrow}} \quad (3.18)$$

3.2.3 Spininjektionseffizienz

Anhand der eben eingeführten Diffusionsgleichung (3.16) lassen sich nun das ortsabhängige Profil der Spinakkumulation $\mu_s(z)$ sowie die Strom-Spinpolarisation P_j (Spininjektionseffizienz) berechnen. Fließt ein Strom in z -Richtung über eine F/C/N-Grenzfläche (vgl. Abb. 3.1(a)), so reduziert sich die Gleichung (3.16) auf nur eine Dimension:

$$\bar{D} \frac{\partial^2(\mu_{\uparrow} - \mu_{\downarrow})}{\partial z^2} = \frac{\mu_{\uparrow} - \mu_{\downarrow}}{\tau_s} \quad (3.19)$$

Eine qualitative Lösung dieser Gleichung ist in Abbildung 3.2 zu finden. Man kann erkennen, dass unter Vernachlässigung eines Kontaktbereichs C sowohl der Spinstrom j_s als auch die elektrochemischen Potentiale μ_{\uparrow} und μ_{\downarrow} beim Übergang erhalten bleiben, also stetig sind (Abb. 3.2(a),(d)). Für $\mu = (\mu_{\uparrow} + \mu_{\downarrow})/2$ (durchgezogene Linie in Abb. 3.2(d)) kommt es allerdings zu einem Sprung $\Delta\mu$ an der Grenzfläche. Es tritt daher ein spingekoppelter Grenzflächenwiderstand $R_I = \frac{\Delta\mu}{eI}$ auf [57, 59].

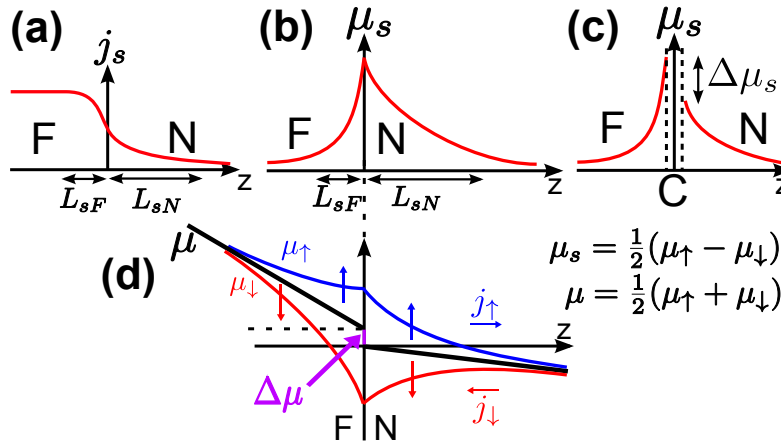


Abbildung 3.2:

(a) Ein Spinstrom j_s fließt stetig über die F/N-Grenzfläche. (b) Spinakkumulation μ_s an der Grenzfläche. Auf beiden Seiten kommt es zu einer Anhäufung von Spins. (c) Unstetiger Verlauf von μ_s in einem F/C/N-Kontakt. (d) Verlauf der elektrochemischen Potentiale μ_{\uparrow} und μ_{\downarrow} ohne Kontakt C. Es kommt zu einem Sprung $\Delta\mu$ an der Grenzfläche. Nach [7] und [57].

Interessant ist auch, dass auf *beiden* Seiten des F/N-Übergangs ein Ungleichgewicht an Spins entsteht, welches jeweils aufgrund der Spindiffusion exponentiell abklingt und somit nur auf der charakteristischen Längenskala L_{sF} bzw. L_{sN} erhalten bleibt (Abb. 3.2(b)). Hier ist anzumerken, dass neben Diffusion zusätzlich Drift auftritt, da an der F/C/N-Junction⁸ eine externe Biasspannung angelegt ist. Dies ist durch eine von Null verschiedene Steigung von μ gekennzeichnet. Für rein diffusiven Transport hingegen (vgl. Abb. 3.1(b)) ist nur ein Ungleichgewicht an Spins nötig, die Steigung von μ verschwindet. Betrachtet man noch einen Kontakt C, dann kommt es zusätzlich zu einer Diskontinuität der Spinakkumulation μ_s an der Grenzfläche (siehe Abb. 3.2(c)).

Die Quintessenz dieser Beobachtungen ist nun, dass man alle drei Bereiche (F, C und N) des Übergangs einzeln betrachten muss, um die Spinakkumulation μ_s und die Spininjektionseffizienz $P_j = P$ zu berechnen. Dafür werden die Gleichgewichtsmaterialparameter des Ferromagneten, des Nichtmagneten und auch die Eigenschaften des Kontaktbereichs (z. B. Tunnelbarriere) benötigt.

Im Folgenden wird nun P für jeden einzelnen Bereich bestimmt. Dabei treten eine Reihe von sogenannten *effektiven Spinwiderständen*⁹ der Größe l/σ auf, die im Gegensatz zu den „echten“ elektrischen Widerständen (im Theorieteil mit kalligraphischen Symbolen \mathcal{R} bezeichnet) nur indirekt über die Leitfähigkeit σ und die Spindiffusionslänge L_s messbar sind. Sie erleichtern die Konzepte der Spininjektion und können auch als „Kurzschlusswiderstände“ für die einzelnen Spinkanäle interpretiert werden (vgl. Kapitel 3.2.4) [32]. An dieser Stelle sei betont, dass die effektiven Spinwiderstände R_{eff} im Rahmen dieser vorgestellten Theorie noch nicht auf die Querschnittsfläche A des F/C/N-Kontakts normiert wurden und sehr verschieden zu den elektrisch messbaren Widerständen der Form $\mathcal{R} = \frac{l}{\sigma_{\uparrow} + \sigma_{\downarrow}}$ (l entspricht der Länge des FM) sein können. Es ergeben sich schließlich folgende Einheiten im Drei- bzw. Zweidimensionalen, wobei W die Breite des Kanals bezeichnet:

$$R_{eff}^{3D} = \frac{l}{\sigma} (= RA) \quad [\Omega m^2]$$

mit $\sigma [1/\Omega m]$ der spezifischen Leitfähigkeit in 3D und

$$R_{eff}^{2D} = \frac{l}{\sigma_{\square}} (= RW) \quad [\Omega m]$$

mit $\sigma_{\square} [1/\Omega]$ der Schichtleitfähigkeit in 2D

Region A: Ferromagnet

Für die ferromagnetische Region des F/N-Übergangs ergibt sich folgende Lösung der Spindiffusionsgleichung (3.16):

$$\mu_{sF} = \mu_{sF}(0) e^{-z/L_{sF}}$$

⁸im Deutschen: Kontakt

⁹Sie sind bis auf die Normierung der Querschnittsfläche identisch mit $R_{\lambda}^{F(N)}$ aus [32].

Daraus kann man die Spininjektionseffizienz P_{jF} im FM am Kontakt berechnen [52]:

$$P_{jF}(0) = P_{\sigma F} + \frac{1}{j} \frac{\mu_{sF}(0)}{R_F}$$

mit dem effektiven Spinwiderstand R_F im FM ($\beta \equiv P_{\sigma F}$ aus [56]):

$$R_F = \frac{\sigma_F}{4\sigma_{F\uparrow}\sigma_{F\downarrow}} L_{sF} = \frac{L_{sF}}{\sigma_F(1 - \beta^2)} \quad ; \quad \sigma_F/2 = \frac{\sigma_{F\uparrow(\downarrow)}}{1 + (-)\beta}$$

Region B: Nichtmagnet

Für den Bereich im NM in der Nähe des Kontakts ergibt sich analog:

$$P_{jN}(0) = -\frac{1}{j} \frac{\mu_{sN}(0)}{R_N} \Rightarrow \mu_{sN}(0) = -jP_{jN}R_N = -j_{sN}R_N$$

mit dem effektiven Spinwiderstand R_N im NM:

$$R_N = \frac{L_{sN}}{\sigma_N} \quad ; \quad \sigma_N/2 = \sigma_{N\uparrow} = \sigma_{N\downarrow}$$

Man kann erkennen, dass die Spinakkumulation μ_{sN} im nichtmagnetischen Material an der Grenzfläche sowohl durch einen hohen Spinstrom j_{sN} als auch durch eine große Spindiffusionslänge maximiert werden kann.

Region C: Kontakt

Wie bereits in Abbildung 3.2(c) qualitativ gezeigt, kommt es im Bereich des Kontakts zu einem Sprung $\Delta\mu_s$ in der Spinakkumulation. Dies bedeutet, dass der Übergang von μ_s von dem Ferromagneten zu dem Nichtmagneten nicht mehr stetig ist. Gleichung (3.12) wird daher unter der Annahme eines spinerhaltenden Kontakts in folgender Weise modifiziert:

$$P_{jc}(0) = P_\Sigma + \frac{1}{j} \frac{\mu_{sN}(0) - \mu_{sF}(0)}{R_c}$$

$R_c = \frac{\Sigma}{4\Sigma_\uparrow\Sigma_\downarrow}$ entspricht einem „RA“-Produkt der Einheit $[\Omega\text{m}^2]$ und wird analog zu den Regionen A und B als effektiver Kontakt-Spinwiderstand bezeichnet.

An dieser Stelle kann man wie im vorherigen Unterkapitel Ladungs- und Spinleitfähigkeiten folgendermaßen definieren:

$$\begin{aligned} \Sigma &= \Sigma_\uparrow + \Sigma_\downarrow \\ \Sigma_s &= \Sigma_\uparrow - \Sigma_\downarrow \end{aligned}$$

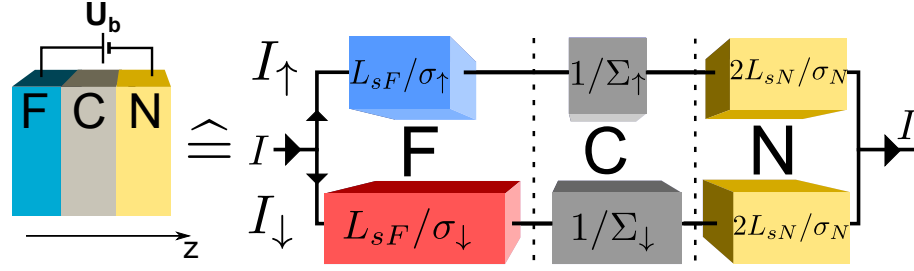


Abbildung 3.3:

Äquivalenter Schaltkreis für einen F/C/N-Kontakt. Der Ladungsstrom I teilt sich auf beide Spinkanäle auf und fließt durch die jeweiligen spinabhängigen Widerstände. Aus [7].

Fasst man alle drei Bereiche zusammen und nimmt an, dass der Spinfreiheitsgrad beim Übergang von F nach N erhalten bleibt, so erhält man Gleichung (3.20), deren Lösung (3.21) eines der zentralen Ergebnisse des Standardmodells der Spininjektion liefert, nämlich die Spininjektionseffizienz P_j . Sie gibt die Menge des Spinungleichgewichts an, das man ausgehend von der Spinpolarisation des Ferromagneten $P_{\sigma F}$ in das nichtmagnetische Material injizieren kann.

$$P_j \equiv P_{jF}(0) = P_{jN}(0) = P_{jc} \quad (3.20)$$

$$P_j = \frac{R_F P_{\sigma F} + R_c P_{\Sigma}}{R_F + R_c + R_N}. \quad (3.21)$$

3.2.4 Conductivity mismatch Problem

In diesem Kapitel wird gezeigt, warum es insbesondere bei Halbleitern sehr schwierig ist, eine Spinpolarisation von einem ferromagnetischen *Metall* aus, zu induzieren. An dieser Stelle ist es hilfreich den F/C/N-Kontakt durch ein äquivalentes Widerstandsmodell zu beschreiben, das im Prinzip genau dem Mott'schen Zwei-Kanal-Modell entspricht (vgl. Abb. 3.3). Dieser Schaltkreis für die spinabhängigen (in F, C) und spinunabhängigen (in N) Widerstände liefert das gleiche Ergebnis für die Injektionseffizienz wie die im vorherigen Unterkapitel beschriebene mathematische Herleitung.

Betrachtet man im Folgenden nur ohmsche Kontakte, beispielsweise zwischen Metallen oder auch entarteten Halbleitern, so hängt die Injektionseffizienz P_j entscheidend vom Verhältnis beider Spinwiderstände R_F und R_N ab. Bei diesen sogenannten transparenten Kontakten ist der Kontaktwiderstand klein ($R_c \ll R_N, R_F$) und die Spininjektionseffizienz P_j gegeben durch:

$$P_j = \frac{R_F}{R_F + R_N} P_{\sigma F} \quad (3.22)$$

Injiziert man Spins von einem ferromagnetischen Metall in ein nichtmagnetisches Metall mit vergleichbaren Leitfähigkeiten $\sigma_F \approx \sigma_N$, so ist die Injektionseffizienz

relativ gering, da aufgrund der wesentlich kleineren Spindiffusionslänge im FM ($L_{sF} \sim 10$ nm) im Vergleich zu einem NM ($L_{sN} \sim 1 \mu\text{m}$) $R_F \ll R_N$ ist [68]. In diesem Fall ändert sich Gleichung (3.22) zu:

$$P_j \approx \frac{R_F}{R_N} P_{\sigma F} = \frac{L_{sF}}{L_{sN}} \frac{\sigma_N}{\sigma_F} \frac{\beta}{1 - \beta^2} \ll P_{\sigma F} \quad (3.23)$$

Aus dieser Beziehung lässt sich erkennen, dass die Injektionseffizienz P_j weiter abnimmt, wenn eine Spindichte in einen Halbleiter (HL) injiziert wird. Der Grund hierfür liegt in dessen Leitfähigkeit σ_N , welche im Vergleich zu einem Metall aufgrund der viel kleineren Ladungsträgerdichte geringer ist. Dementsprechend gilt für einen HL: $\sigma_N \ll \sigma_F$.

Dieses schlechte Verhältnis von σ_N/σ_F ist also das entscheidende Kriterium für eine extrem ineffiziente Spininjektion insbesondere in Halbleitersysteme. In diesem Zusammenhang spricht man auch von dem sogenannten **conductivity mismatch**¹⁰ Problem. Eine etwas einfachere, alternative Erklärung, bei der eine Spannung U_b an die Parallelschaltung in Abbildung 3.3 angelegt wird, findet sich in [52]. Im Fall $R_F \ll R_N$ dominiert der spinunabhängige Widerstand und es fließt kein Spinstrom. Ist aber hauptsächlich der Kontakt (z. B. eine Tunnelbarriere) für den Spannungsabfall verantwortlich, dann kann aufgrund der unterschiedlichen Leitfähigkeiten ($\Sigma_\uparrow \neq \Sigma_\downarrow$) ein spinpolarisierter Strom über die Grenzfläche fließen.

Wie bereits in Kapitel 3.2.3 erwähnt, lassen sich die effektiven Spinwiderstände R_F und R_N auch als Kurzschlusswiderstände der einzelnen Spinkanäle für Spin- \uparrow und Spin- \downarrow interpretieren. In Abbildung 3.4 ist dies qualitativ für einen F/N-Kontakt

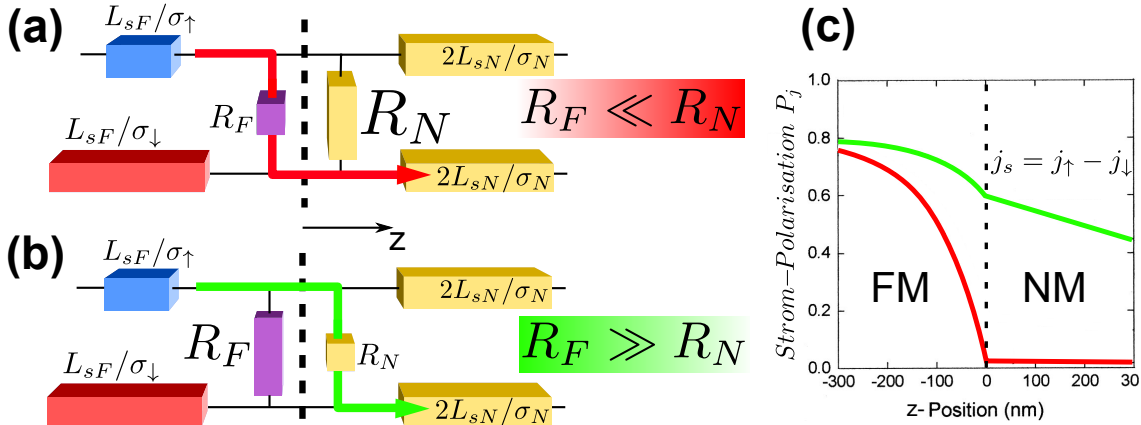


Abbildung 3.4:

- (a) Conductivity mismatch eines transparenten Kontakts für $R_F \ll R_N$.
- (b) Bei $R_F \gg R_N$ können Spins injiziert werden. (c) Polarisierter Spinstrom j_s für beide Fälle. Aus [7].

¹⁰im Deutschen: Fehlanpassung der Leitfähigkeit

mit $R_c = 0$ gezeigt. Die einzelnen Spinkanäle sind über R_F vor bzw. über R_N nach dem Übergang verbunden. Die Spinwiderstände sind also ein Maß für die Stärke der Mischung (Spin-Flip) der beiden Spinströme I_\uparrow und I_\downarrow . Bei großen Widerständen findet (fast) keine Mischung statt, wohingegen bei kleinen Spinwiderständen sich die jeweiligen Spinströme angleichen können.

Für den üblichen Fall $R_F \ll R_N$ können sich die Ströme für Spin- \uparrow und Spin- \downarrow bereits vor dem Übergang angleichen ($I_\uparrow \approx I_\downarrow$). Die Strom-Spinpolarisation $P_j = \frac{I_\uparrow - I_\downarrow}{I_\uparrow + I_\downarrow}$ verringert sich daher drastisch (vgl. Abb. 3.4(c)).

Im anderen Fall $R_F \gg R_N$ wird der Pfad über R_N bevorzugt, sodass Spinrelaxation erst nach dem Übergang im nichtmagnetischen Material auftritt. Es kann also eine endliche Spinpolarisation im NM erzeugt werden. Diese Situation ist aber unrealistisch, da sich die dafür notwendigen Eigenschaften wie Spindiffusionslänge oder Leitfähigkeit im NM bzw. FM stark unterscheiden. Eine Angleichung von R_F und R_N und somit eine Erhöhung der Injektionseffizienz kann beispielsweise nur durch magnetische Halbleiter wie (Ga,Mn)As geschehen [69]. Diese ferromagnetischen Halbleiter sind aber meist aufgrund ihrer niedrigen Curie-Temperaturen nur bedingt einsetzbar. Die beste Alternative, um das conductivity mismatch Problem zu umgehen, sind Tunnelbarrieren (TB), da sie im Gegensatz zu einem nichtmagnetischen Material einen hohen spinabhängigen Widerstand besitzen, sodass ein spinpolarisierter Strom relativ leicht injiziert werden kann. Unter der Annahme, dass der effektive Kontakt-Spinwiderstand R_c einer Tunnelbarriere der dominierende Term eines F/TB/N-Übergangs ist ($R_c \gg R_N, R_F$), modifiziert sich Gleichung (3.21) zu:

$$P_j = P_\Sigma \quad \text{mit} \quad P_\Sigma := \frac{\Sigma_\uparrow - \Sigma_\downarrow}{\Sigma_\uparrow + \Sigma_\downarrow}. \quad (3.24)$$

Die Spinwiderstände R_F und R_N , die für das conductivity mismatch Problem verantwortlich sind, spielen nun keine Rolle mehr. Nur der Bereich der Tunnelbarriere, dessen Transmissionswahrscheinlichkeit spinabhängig ist und somit zu unterschiedlichen Leitfähigkeiten für die jeweilige Spinrichtung führt ($\Sigma_s \neq 0$), bestimmt den Wert der Spininjektionseffizienz. Spinselektive TB können somit als eine Art Spinfilter angesehen werden. Han *et al.* [70] konnten mit dünnen Tunnelbarrieren (< 1 nm) aus Magnesiumoxid (MgO) neben hohen Effizienzen von bis zu 40 % auch große Spinsignale von über $100 \, \Omega$ in Graphen erreichen. Tunnelkontakte sind also nicht nur essenziell wichtig für die Injektion von spinpolarisierten Strömen in nichtmagnetische Materialien, sondern auch für die elektrische Spindetektion. In Kapitel 5 wird nochmals auf diese Spindetektion näher eingegangen, deren Mechanismus mit einem TMR (**t**unnel **m**agnetoresistance¹¹) ähnlichen Formalismus verstanden werden kann. Aus diesem Grund befasst sich Kapitel 4 mit den theoretischen Grundlagen des Tunneleffekts, die für das weitere Verständnis dieser Arbeit von zentraler Bedeutung sind.

¹¹im Deutschen: Tunnelmagnetowiderstand

3.2.5 Spinbottleneck-Effekt

Hier wird nun abschließend zum Kapitel der elektrischen Spininjektion ein interessantes Phänomen diskutiert. Der Ursprung dieses Effekts liegt in der Spinakkumulation μ_s , die an einem F/C/N-Kontakt auf beiden Seiten auftritt, wenn ein elektrischer Strom über die Grenzfläche fließt (vgl. Abb. 3.2(b)). Es entsteht dadurch ein zusätzlicher ohmscher Widerstand $\delta\mathcal{R}$, der nicht von der Richtung des Stroms abhängt und immer positiv ist¹² [52]:

$$\delta\mathcal{R} = \frac{R_N(P_\Sigma^2 R_c + P_{\sigma F}^2 R_F) + R_F R_c (P_{\sigma F} - P_\Sigma)^2}{R_F + R_c + R_N} \quad (3.25)$$

Dieser Effekt lässt sich dadurch erklären, dass sich die aufgestaute Spindichte diffusiv an den ursprünglichen Gleichgewichtswert annähert. Anders formuliert bedeutet dies, dass die Spins durch die eintretende Spindiffusion wieder aus dem Bereich der Ansammlung gedrückt werden. Es fließt somit ein Spinstrom j_s , der auf der ferromagnetischen Seite des Übergangs wegen $P_{\sigma F} \neq 0$ zu einem Ladungsstrom aufgrund des „spin charge couplings“ führt. Da dieser Ladungsstrom dem externen Injektionsstrom entgegengerichtet ist, kommt es zu einer Erhöhung $\delta\mathcal{R}$ des Gesamtwiderstands. In diesem Zusammenhang ist auch immer wieder von dem sogenannten **Spinbottleneck-Effekt**¹³ die Rede. An dieser Stelle soll noch erwähnt werden, dass der oben eingeführte zusätzliche Widerstand $\delta\mathcal{R}$ für $R_c = 0$ genau dem spingekoppelten Grenzflächenwiderstand $R_I = \frac{\Delta\mu}{eI}$ aus [57] für einen transparenten F/N-Übergang entspricht (für $\Delta\mu$ siehe Abb. 3.2).

¹²Der elektrisch messbare Widerstand ohne vorhandenes Spinungleichgewicht ist dagegen nur gegeben durch: $\mathcal{R}_F + \mathcal{R}_c + \mathcal{R}_N$.

¹³Diese Bezeichnung kommt von der Vorstellung, dass sich Spins durch einen Flaschenhals (im Englischen: bottleneck) drücken müssen, was zu einem Spinstau führt.

4 Tunnelbarrieren und Magnetotransport in ferromagnetischen Streifen

*Legt man an einen Tunnelkontakt¹⁴, bestehend aus zwei leitfähigen Elektroden, die durch einen Isolator, wie z. B. Aluminiumoxid (AlO_x), voneinander getrennt sind eine Spannung an, dann fließt trotz der verbotenen Zone des Isolators ein endlicher Tunnelstrom. Dieses Phänomen kann im Rahmen der Quantenmechanik dadurch verstanden werden, dass Elektronen mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit eine Potentialbarriere überwinden (durchtunneln) können, falls diese dünn genug ist. Auf diesen Tunneleffekt wird nun im Folgenden etwas näher eingegangen, wobei sich die dafür zugrunde liegenden Publikationen meist nur in den Näherungen der Transmissionswahrscheinlichkeiten und in den Annahmen zum Potentialverlauf unterscheiden [71–77]. Abschließend werden die Effekte beschrieben, die für eine Charakterisierung der ferromagnetischen Streifen (siehe Auswertung, Kapitel 7) wichtig sind. Dazu zählt z. B. der AMR (*anisotropic magnetoresistance*¹⁵) -Effekt.*

4.1 Grundlagen des Tunneleffekts

Um den Tunneleffekt beschreiben zu können, werden in einem vereinfachten Modell die Bänder der Elektroden und der Barriere als flach angesehen. Obwohl in diesem einfachen Modell nur einige Bandeffekte über die effektive Masse eingebaut werden und realistischere Bandstrukturen vernachlässigt werden, können die wichtigsten experimentellen Ergebnisse gut damit erklärt werden. Dazu gehört auch der im Folgenden beschriebene nichtlineare Verlauf der Strom-Spannungs (IV)-Kennlinie. Die Wellenfunktionen in den einzelnen Bereichen der TJ werden als freie Elektronenwellen mit realen und imaginären Wellenvektoren angenommen. Sie werden durch geeignete Randbedingungen so aneinander angepasst, dass man daraus die Transmissionswahrscheinlichkeit $T(E, V, \Phi(x))$ berechnen kann. Diese spielt eine entscheidende Rolle für die Bestimmung des Tunnelstroms, da in T alle relevanten Parameter eingehen, wie die Energie E der einfallenden Elektronen, die extern angelegte Biasspannung V oder auch die ortsabhängige Höhe $\Phi(x)$ der Tunnelbarriere. Der resultierende Tunnelstrom ist nur schwach temperaturabhängig und nimmt im Gegensatz

¹⁴im Englischen: tunnel junction (TJ)

¹⁵im Deutschen: anisotroper Magnetowiderstand

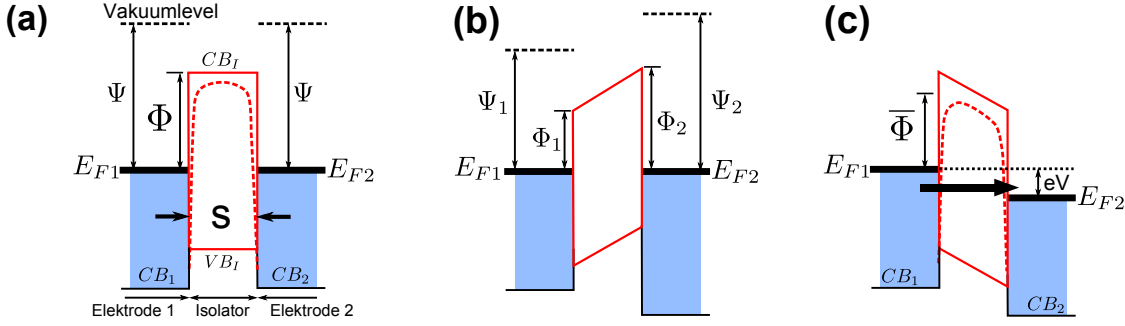


Abbildung 4.1:

(a) Rechteckige Potentialbarriere mit Höhe Φ und Breite s im Gleichgewicht. Die Fermienergien $E_{F1,2}$ in $CB_{1,2}$ sind gleich. (b) Trapezförmige Potentialbarriere im Gleichgewicht, allerdings mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten der beiden Elektroden. (c) Rechteckige Potentialbarriere unter einer Biasspannung V . Die gestrichelten Linien geben den modifizierten Potentialverlauf aufgrund von Spiegelladungs-Effekten wieder. Aus [7].

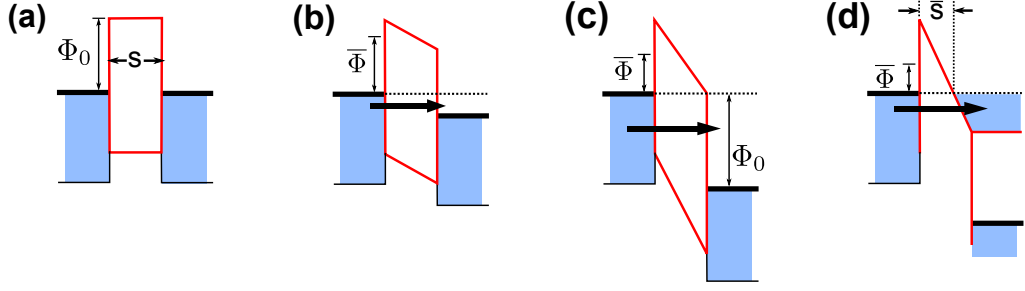
zu ohmschen Leitern bei einer Abkühlung von Raumtemperatur auf 77 K nur um ca. 15-20 % ab. Darunter ist die Änderung der Tunnelleitfähigkeit nur gering [78, 79]. In Abbildung 4.1 sind die verschiedenen Arten einer Barriere gezeigt, die entweder rechteckig bei gleichen Austrittsarbeiten $\Psi_1 = \Psi_2 = \Psi$ oder trapezförmig bei unterschiedlichen Austrittsarbeiten $\Psi_1 \neq \Psi_2$ sein können (vgl. hierzu das Brinkman-Modell zur Berechnung des Tunnelstroms [74]).

Der Tunnelstrom ergibt sich dann schließlich nach [77, 80] zu:

$$I(V) = \frac{2e}{h} \int_0^\infty dE [f(E) - f(E + eV)] \sum_{k_{\parallel}} T_{k_{\parallel}}(E, V, \phi) \quad (4.1)$$

$f(E)$ bezeichnet die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion, die der Tatsache Rechnung trägt, dass Elektronen nur von einem besetzten in einen freien Zustand tunneln können, wobei \mathbf{k}_{\parallel} der Wellenvektor des Elektrons parallel zur Einfallsgrenzfläche ist. Der Tunnelstrom kann also als eine Art Nettosumme von ein- und auslaufenden Strömen angesehen werden, die nur bei einer angelegten Biasspannung V von Null verschieden ist. Diese Spannung V führt außerdem zu einer Veränderung der Barriere, da sie das Fermi-niveau des Leitungsbandes¹⁶ einer der beiden Elektroden (polaritätsabhängig) um den Betrag eV absenkt. Somit vergrößert sich der Energiebereich in den die einfallenden Elektronen tunneln können. Dieses Energieintervall ist durch die Differenz der Verteilungsfunktionen in Gleichung (4.1) gegeben und ist proportional zur angelegten Spannung V . Da sich die Tunnelwahrscheinlichkeit $T_{k_{\parallel}}$ für kleine Spannungen kaum ändert, ist der Tunnelstrom in diesem Fall ebenfalls proportional zu V . Man spricht hier von dem linearen Regime (vgl. Abb. 4.2(b)).

¹⁶im Englischen: conduction band (CB)


Abbildung 4.2:

(a) Barriere im Gleichgewicht bei $V = 0$. (b) Linearer Bereich mit effektiver Barrierenhöhe $\bar{\Phi}$ für $V < \Phi_0/e$. (c) Beginn des Fowler-Nordheim-Tunnelns ($V = \Phi_0/e$). (d) Fowler-Nordheim-Regime ($V > \Phi_0/e$). Aus [7].

Bei weiterer Erhöhung der Spannung kann sich auch die Tunnelwahrscheinlichkeit ändern, sodass in diesem Bereich der Strom nichtlinear zunimmt. Übersteigt die Spannung den Wert $V > \phi/e$, dann können Ladungsträger in das Leitungsband des Isolators über eine nun effektive Barrierenbreite \bar{s} (Dreieckspotential) tunneln, die bei größeren Spannungen noch weiter abnimmt. Der Strom steigt somit exponentiell an. Man spricht ab hier von *Fowler-Nordheim Tunneln*. Insgesamt ergibt sich also eine nichtlineare Beziehung zwischen Strom und Spannung bei Tunnelbarrieren.

Eine exponentielle Abhängigkeit des Stroms von der Dicke der Barriere findet sich auch in einem Modell von Simmons wieder [71, 72]. Hier wurde für den allgemeinen Fall einer bereits bei $V = 0$ räumlich nicht konstanten Barriere $\Phi = \Phi(x)$ (im Gegensatz zu Abb. 4.2(a)) eine mittlere Barrierenhöhe über der Fermi-Energie der linken Elektrode $\bar{\phi} = \frac{1}{\Delta s} \int_{s_1}^{s_2} (\phi(x) - E_F) dx$ eingeführt [81]. Die Transmissionswahrscheinlichkeit konnte hier im Falle sich „langsam“ ändernder Potentiale mit Hilfe der WKB (Wentzel-Kramers-Brillouin)-Näherung berechnet werden [82, 83]. Mit dieser Vorgehensweise konnte letztendlich ein Ausdruck für die Stromdichte J bei $T = 0$ K gefunden werden, mit dem man die experimentell gemessenen IV -Kurven numerisch fitten und so die interessanten Größen wie Höhe $\bar{\phi}$ und Dicke Δs der Barriere extrahieren kann (bei $T \neq 0$ ergeben sich Beiträge der Form $\sim T^2$) [84]:

$$J = \frac{I}{A} = \frac{e}{4\pi^2 \hbar (\beta \Delta s)^2} \left\{ \bar{\phi} \exp(-F \bar{\phi}^{\frac{1}{2}} \Delta s) - (\bar{\phi} - eV) \exp(-F(\bar{\phi} - eV)^{\frac{1}{2}} \Delta s) \right\} \quad (4.2)$$

A bezeichnet die Tunnelfläche, β ist ein Korrekturterm zur Bildung der mittleren Barrierenhöhe und F ist gegeben durch $F = 2\beta\sqrt{2m}/\hbar$. Der Tunnelstrom I und somit auch der Tunnelwiderstand sind also direkt mit der Dicke der Barriere verknüpft. Diese Eigenschaft spielt bei der Herstellung der Tunnelbarrieren für die Spininjektion eine entscheidende Rolle, da man im Prinzip durch die richtige Dicke das in Kapitel 3.2.4 diskutierte conductivity mismatch Problem umgehen kann. Auch in diesem Modell nach Simmons ergibt sich für $V \ll \bar{\phi}/e$ eine lineare, für $V > \bar{\phi}/e$ eine exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstroms und für mittlere Spannungen $V < \bar{\phi}/e$ und rechteckige Barrieren $\bar{\phi} = \phi_0$ eine parabolische Abhängigkeit der differentiellen Leitfähigkeit von der angelegten Spannung [84].

4.2 Spinabhängiges Tunneln und TMR-Effekt

Werden nun die nichtmagnetischen Elektroden der TJ durch ferromagnetische Materialien ersetzt, spricht man von magnetischen Tunnelkontakten¹⁷ mit denen der gerade beschriebene Tunnelprozess spinabhängig wird. Die ersten Experimente zum spinabhängigen oder auch spinpolarisierten Tunneln (SPT) wurden in einer Reihe von Messungen an Ferromagnet/Isolator/Supraleiter-Strukturen Anfang der 70er Jahre durch Tedrow und Meservey durchgeführt [85]. Ein angelegtes Magnetfeld führte hier zu einer Zeeman-Aufspaltung der Zustandsdichte einer supraleitenden Aluminium-Elektrode. Mit den dadurch entstandenen scharfen Peaks in der Zustandsdichte des Supraleiters konnten die einzelnen Spinkomponenten des Tunnelstroms voneinander getrennt werden. Dabei wurde angenommen, dass die Spinrichtung beim Tunneln erhalten bleibt [84]. Da in einem Ferromagneten die jeweiligen Zustandsdichten für Spin- \uparrow und Spin- \downarrow aufgrund der Austauschwechselwirkung zueinander verschoben sind, konnte man aus der resultierenden asymmetrischen Leitfähigkeitskurve für positive und negative Spannungen auf die Polarisation im FM selbst schließen. Um dies qualitativ zu verstehen richtete sich die Analyse von Meservey und Tedrow nach Bardeen [86], der zeigen konnte, dass die Leitfähigkeit proportional zur spinabhängigen Zustandsdichte der linken und rechten Elektrode eines Tunnelkontakts ist [87, 88]. Im Grenzfall sehr kleiner Biasspannungen $V \rightarrow 0$ und einer energieunabhängigen Tunnelwahrscheinlichkeit t ergibt sich folgende interessante Beziehung:

$$\sigma = \frac{dI}{dV} \propto |t|^2 D_L(E_F) D_R(E_F) \quad (4.3)$$

Meservey und Tedrow definierten aufgrund dieser Proportionalität die Spinpolarisation folgendermaßen:

$$P_D = \frac{D_{\uparrow}(E_F) - D_{\downarrow}(E_F)}{D_{\uparrow}(E_F) + D_{\downarrow}(E_F)} \quad (4.4)$$

Dabei war der ermittelte Wert stets positiv für die Übergangsmetalle Eisen (Fe), Kobalt (Co) und Nickel (Ni). Dieser experimentelle Befund steht allerdings im Widerspruch zu den theoretisch errechneten Bandstrukturen wie sie beispielsweise in [87] zu finden sind. Für Co und Ni wird der Tunnelstrom aufgrund der hohen Zustandsdichte an der Fermienergie durch Minoritätsspins dominiert, sodass P_D kleiner Null wäre. Diese Diskrepanz konnte durch eine von der effektiven Masse (Bandstruktureffekte) abhängigen Tunnelwahrscheinlichkeit aufgelöst werden [89].

Kurze Zeit später ersetzte Jullière im Jahr 1975 das supraleitende Material durch eine zweite ferromagnetische Elektrode mit dem Ziel, die austauschgespaltenen Zustände des FM als Spindetektor zu nutzen [90]. Für diese MTJ wurde erwartet, dass der Tunnelwiderstand von der unterschiedlichen Magnetisierungskonfiguration (P/AP) der beiden ferromagnetischen Elektroden abhängt. Bleibt der Spinzustand

¹⁷im Englischen: magnetic tunnel junction (MTJ)

bei diesem sogenannten TMR-Effekt erhalten und fließt der Strom in zwei voneinander unabhängigen Kanälen für up- und down-Spins, dann ist die Leitfähigkeit unterhalb einer gewissen Spannung für eine parallele Stellung der Magnetisierung im Gegensatz zur antiparallelen Stellung erhöht. Weiterhin nahm Jullière an, dass die Leitfähigkeit für den parallelen (P) und antiparallelen Fall (AP) proportional zum Produkt der Zustandsdichten für die einzelnen Spinkomponenten der linken und rechten ferromagnetischen Elektrode ist [81]:

$$\sigma_P = \sigma^{\uparrow\uparrow} + \sigma^{\downarrow\downarrow} \propto D_L^{\uparrow}(E_F)D_R^{\uparrow}(E_F) + D_L^{\downarrow}(E_F)D_R^{\downarrow}(E_F) \quad (4.5)$$

$$\sigma_{AP} = \sigma^{\uparrow\downarrow} + \sigma^{\downarrow\uparrow} \propto D_L^{\uparrow}(E_F)D_R^{\downarrow}(E_F) + D_L^{\downarrow}(E_F)D_R^{\uparrow}(E_F) \quad (4.6)$$

Aus dem Unterschied der Leitfähigkeiten oder auch der Widerstände kann man nun nach Jullière die Spinpolarisation P_L und P_R der beiden Ferromagneten berechnen:

$$TMR = \frac{\sigma_P - \sigma_{AP}}{\sigma_{AP}} = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} = \frac{2P_L P_R}{1 + P_L P_R} \quad (4.7)$$

Der Erfolg dieses relativ einfachen Jullière-Modells liegt darin begründet, dass die Spinpolarisation der 3d-Ferromagneten gut aus den experimentell gefundenen TMR-Daten, wie beispielsweise in [91], beschrieben werden kann, und es außerdem eine sehr anschauliche Interpretation des TMR-Effekts liefert (vgl. Abb. 4.3).

Wie in Abbildung 4.3 dargestellt, sind die Zustandsdichten für Spin- \uparrow -Elektronen bei paralleler Stellung der ferromagnetischen Elektroden gleich. Dies bedeutet, dass die tunnelnden Elektronen eine große Anzahl freier Zustände zur Verfügung haben.

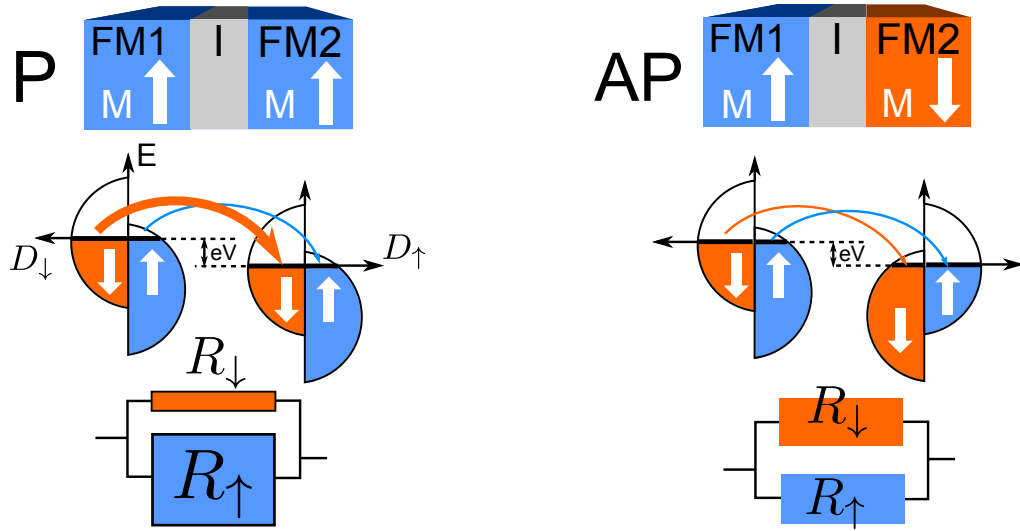


Abbildung 4.3:

TMR-Effekt für eine parallele und antiparallele Konfiguration im Jullière-Modell. Die Dicke der Pfeile zeigt die unterschiedlichen Leitfähigkeiten und dadurch auch die Größe der Widerstände an. Aus [7].

Der Betrag des Tunnelstroms (gegeben durch die Dicke der Pfeile) ist also im Vergleich zum antiparallelen Fall erhöht, da hier die Anzahl der Zustände, in die die Elektronen tunneln können, verringert ist. Der Gesamtwiderstand einer äquivalenten Parallelschaltung ist daher für die parallele Konfiguration kleiner als für die antiparallele Ausrichtung beider Magnetisierungen.

4.3 Anisotroper Magnetowiderstand

Der anisotrope Magnetwiderstand tritt in ferromagnetischen Materialien auf und macht sich experimentell durch unterschiedliche spezifische Widerstände ρ_{\parallel} und ρ_{\perp} für Ströme parallel bzw. senkrecht zur Magnetisierungsrichtung \vec{M} bemerkbar [92]. In konventionellen Ferromagneten (z. B. Eisen) gilt ohne ein extern angelegtes Magnetfeld:

$$\rho_{\parallel}(\vec{I} \parallel \vec{M}) > \rho_{\perp}(\vec{I} \perp \vec{M}) \quad (4.8)$$

Die Ursache für die spontane Anisotropie des Widerstands liegt in der Spin-Bahn-Wechselwirkung, die einen orbitalen Beitrag zum Spinmoment ergibt und so eine nicht kugelsymmetrische Ladungsverteilung bewirkt. Die Richtung dieser Asymmetrie ist mit der Richtung der Spins (=Magnetisierungsrichtung \vec{M}) verbunden. Dreht sich die Richtung der Magnetisierung mit einem Winkel θ relativ zur Stromrichtung \vec{I} , dann dreht sich auch die nichtsphärische Ladungsverteilung mit. Dadurch ändern sich die jeweiligen Streuquerschnitte der Leitungselektronen. Dies ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Für die Stromrichtung parallel zu \vec{M} ist der Streuquerschnitt anschaulich größer und infolgedessen auch der Widerstand. Dieser beschriebene AMR-Effekt wurde genau wie der im nächsten Unterkapitel 4.4 beschriebene magneto-optische Kerr-Effekt verwendet, um das Schaltverhalten der für die Spininjektion verwendeten ferromagnetischen Streifen genauer zu untersuchen (siehe Diskussion in der Auswertung, Kapitel 9).

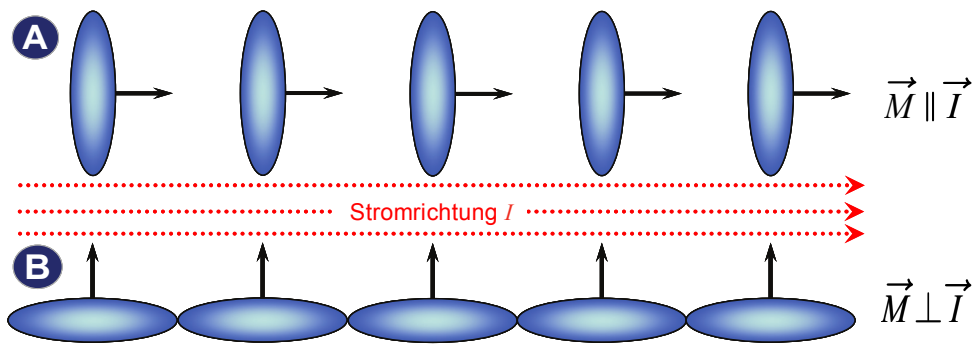
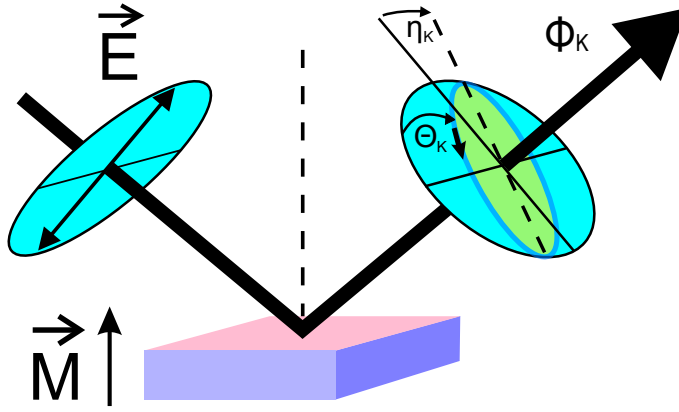


Abbildung 4.4:

Aufgrund der Spin-Bahn-Wechselwirkung kommt es zu einer asymmetrischen Ladungsverteilung, die je nach Stellung der Magnetisierung \vec{M} zur Stromrichtung zu einem veränderten Streuquerschnitt führt. Nach [93].


Abbildung 4.5:

Der Realteil von Φ_K gibt eine Drehung des Polarisationsvektors um θ_K an und der Imaginärteil η_K die Elliptizität. Nach [94].

4.4 Magnetooptischer Kerr-Effekt

Der Kerr-Effekt tritt bei Reflexion eines linear polarisierten Laserstrahls mit elektrischem Feldvektor \vec{E} an einem magnetischen Material auf. Neben einer Drehung der Polarisationsachse des reflektierten Strahls um den sogenannten Kerr-Winkel Θ_K gegenüber der ursprünglichen Polarisationssebene kommt es zusätzlich zu einer Änderung des Polarisationszustands von linear zu elliptisch, charakterisiert durch die Elliptizität η_K (vgl. Abb. 4.5). Formal können beide Effekte als Real- und Imaginärteil eines komplexen Winkels Φ_K beschrieben werden [94]:

$$\Phi_K = \Theta_K + i\eta_K \quad (4.9)$$

Die Ursache für das Auftreten des Kerr-Winkels und der Elliptizität ist ein Unterschied der Absorptionskoeffizienten für rechts- und linkszirkular polarisiertes Licht, da das linear polarisierte einfallende Licht eine Superposition zweier zirkularer Polarisationskomponenten entgegengesetzter Händigkeit ist. In diesem Zusammenhang spricht man auch von magnetischem Zirkulardichroismus. Da η_K und Φ_K in erster Näherung proportional zur Magnetisierung sind, ist die Messung des Kerr-Effekts eine weitere effiziente Methode zur Charakterisierung magnetischer Materialien, insbesondere der ferromagnetischen Streifen zur Spininjektion (siehe Kapitel 7).

Im nächsten Kapitel zur Theorie der Spindetektion wird gezeigt, dass eine injizierte Spindichte mit einer zweiten ferromagnetischen Elektrode in einer nichtlokalen Geometrie detektiert werden kann. Diese Spindetektion kann in Analogie mit dem in diesem Kapitel 4 eingeführten TMR-Formalismus verstanden werden und basiert auf der Kopplung zwischen Spin- und Ladungsstrom, die abhängig von der Magnetisierung der ferromagnetischen Detektorelektrode zu einer Auf- bzw. Entladung führt.

5 Theorie der Spindetektion und Messaufbau

In Kapitel 3 wurde erläutert, dass spinerhaltende Tunnelbarrieren (vgl. Kapitel 4) die Injektionseffizienz signifikant erhöhen. Nur die Asymmetrie der Leitfähigkeiten Σ_{\uparrow} und Σ_{\downarrow} der TB bestimmen die Effizienz der Injektion. Die Spinwiderstände im Ferromagneten bzw. Nichtmagneten spielen keine Rolle mehr, das conductivity mismatch Problem kann dadurch erfolgreich umgangen werden. Im folgenden Kapitel wird nun gezeigt, dass dieses Konzept auch bei der Spindetektion eine tragende Rolle spielt, da Tunnelbarrieren die Spinakkumulation im NM kaum beeinflussen. Die kontaktinduzierte Spinrelaxation [95–97] ist daher vernachlässigbar klein, was zu einer Erhöhung eines messbaren Spinsignals führt [60, 70].

5.1 Spinventile in vertikaler und lateraler Anordnung

Wird die in Abbildung 3.1 skizzierte Struktur um einen zweiten Ferromagneten F2 (mit Kontaktbereich C2) erweitert und der Strom weiterhin senkrecht über alle Schichten geschickt, so spricht man von einem vertikalen Spinventil¹⁸. Die beiden Ferromagneten F1 und F2 sind im Gegensatz zu einem TMR-Element durch eine nichtmagnetische Schicht der Dicke d getrennt (vgl. Abb. 5.1(a)), welche viel größer ist als die typische Dicke einer Isolatorschicht (≈ 2 nm). Daher ist der Spintransport im NM als diffusiv anzusehen mit einem zusätzlichen Driftanteil aufgrund einer extern angelegten Biasspannung U_b . Der Gesamtwiderstand ist auch in dieser Schichtabfolge abhängig von der Stellung der ferromagnetischen Elektroden. Man

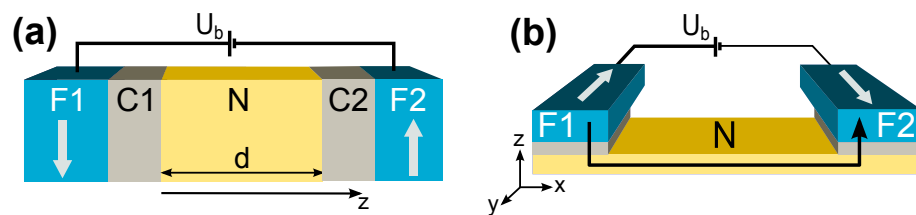


Abbildung 5.1:

(a) Skizze einer vertikalen Spinventilstruktur. (b) Spinventil dargestellt in lateraler Geometrie. Aus [7].

¹⁸im Englischen: spin valve

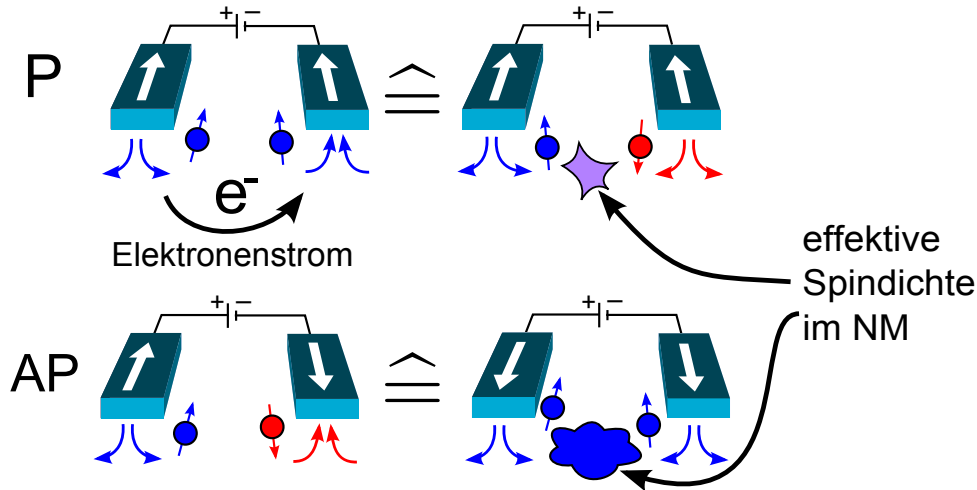


Abbildung 5.2:

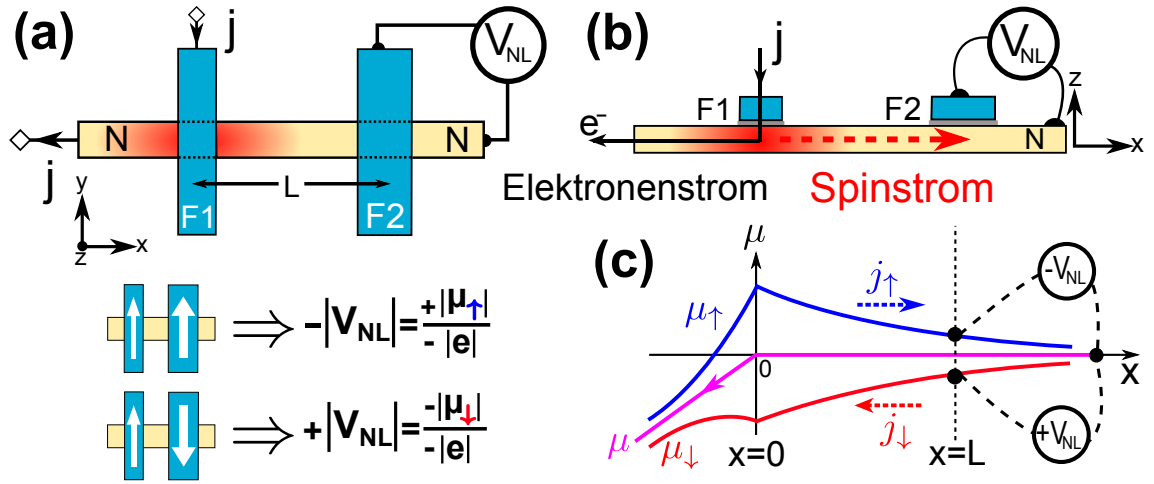
Für parallele (P) und antiparallele (AP) Magnetisierungskonfiguration der ferromagnetischen Streifen ergeben sich jeweils andere Widerstände aufgrund der injizierten Spindichte im NM. Nach [7].

erhält also einen endlichen Wert für die Differenz des Gesamtwiderstands in antiparalleler bzw. paralleler Konfiguration: $\Delta\mathcal{R} = \delta\mathcal{R}^{\uparrow\downarrow} - \delta\mathcal{R}^{\uparrow\uparrow} > 0$. Der Einfluss des Spins manifestiert sich hierbei durch eine vorhandene Spinakkumulation und dem spingekoppelten Grenzflächenwiderstand [7].

Eine relativ anschauliche Erklärung für $\Delta\mathcal{R} > 0$ kann in einer etwas anderen Version, der sogenannten lateralen Geometrie des F1/C1/N/C2/F2-Übergangs gefunden werden (vgl. Abb. 5.1(b)). In dieser Anordnung der ferromagnetischen Kontakte und des NM findet die relevante Spindiffusion in x -Richtung statt. Wie in Abbildung 5.2 zu sehen ist, injizieren beide Elektroden im Fall antiparalleler Magnetisierungskonfiguration effektiv Spin- \uparrow Elektronen. Die Spinakkumulation zwischen den Elektroden ist daher groß und der Widerstand ist aufgrund des Spin-Bottleneck-Effekts erhöht. Im parallelen Zustand hingegen injiziert die rechte Elektrode effektiv Spin- \downarrow Elektronen, sodass die Spinakkumulation im NM abgeschwächt wird. Es ergibt sich also $\delta\mathcal{R}^{\uparrow\downarrow} > \delta\mathcal{R}^{\uparrow\uparrow}$.

5.2 Nichtlokale Geometrie

In Hinblick auf die Detektion eines Spinsignals nimmt die laterale Geometrie eine besondere Stellung ein, da die im Folgenden beschriebene *nichtlokale Spindetektion* auf dieser lateralen Anordnung der ferromagnetischen Injektor- und Detektorelektroden basiert. Fließt, wie in Abbildung 5.1(b) angedeutet, Ladungs- und Spinstrom über die komplette Struktur, so spricht man von einer *lokalen* Spindetektion. Wird an diese Anordnung ein externes Magnetfeld B_{\parallel} angelegt, mit dem sich die Magnetisierungsrichtung der Ferromagneten steuern lässt, so treten aufgrund

**Abbildung 5.3:**

(a),(b) Nichtlokaler Messaufbau von oben und in Seitenansicht. (c) Verlauf der spinabhängigen elektrochemischen Potentiale μ_\uparrow und μ_\downarrow in x -Richtung und der daraus resultierenden nichtlokalen Spannungen. In positive x -Richtung fließt kein Ladungsstrom, sondern nur ein reiner Spinstrom. Nach [7, 57].

des Ladungsstroms verschiedene magnetoresistive Effekte (AMR-Effekt bzw. lokale Hall-Effekte) auf, die das eigentliche Spinsignal überlagern und beeinflussen können. Um diese möglichen Fehlerquellen auszuschließen, werden im Folgenden Ladungs- und Spinstrom durch einzelne Kreise voneinander getrennt. Man spricht nun von einer *nichtlokalen* Messanordnung, in der der Ladungsstrom nur im Injektorkreis fließen kann (vgl. Abb. 5.3). Der Detektor F2 auf der nichtlokalen Seite ist also sehr sensitiv auf spinabhängige Effekte, da hier nur eine reine Spindiffusion existiert.

Durch den Stromfluss über F1 wird eine Spindichte im NM bei $x = 0$ erzeugt, die je zur Hälfte aus Symmetriegründen in die negative bzw. positive x -Richtung wegdiffundiert. Da das elektrische Feld ausschließlich auf den Injektorkreis beschränkt ist, ist der Spinstrom im Detektorkreis rein diffusiv. Diese Tatsache ist durch eine verschwindende Steigung von $\mu = (\mu_\uparrow + \mu_\downarrow)/2$ in Abbildung 5.3(c) gekennzeichnet. Da die induzierte Spinakkumulation exponentiell mit der charakteristischen Spindiffusionslänge abfällt, lässt sich auch noch in einem bestimmten Abstand $x = L$ ein Spinsignal mit Hilfe einer zweiten Elektrode F2 in Form eines nichtlokalen Spannungsabfalls V_{NL} elektrisch detektieren. Obwohl im Detektorkreis eigentlich kein Ladungsstrom vorhanden ist ($j_\uparrow = -j_\downarrow$), kann eine Spannung gemessen werden, deren Vorzeichen von der relativen Ausrichtung der Magnetisierung beider Elektroden F1 und F2 abhängt. Man kann daher die Detektorelektrode auch als eine spinabhängige Spannungssonde interpretieren, welche die Differenz der elektrochemischen Potentiale μ_\uparrow bzw. μ_\downarrow detektiert (vgl. Abb. 5.3(c)). Dieses sogenannte nichtlokale Spinsignal liegt im Bereich einiger 10 μV und ist allein durch den Spinfreiheitsgrad der Elektronen bestimmt [7, 98].

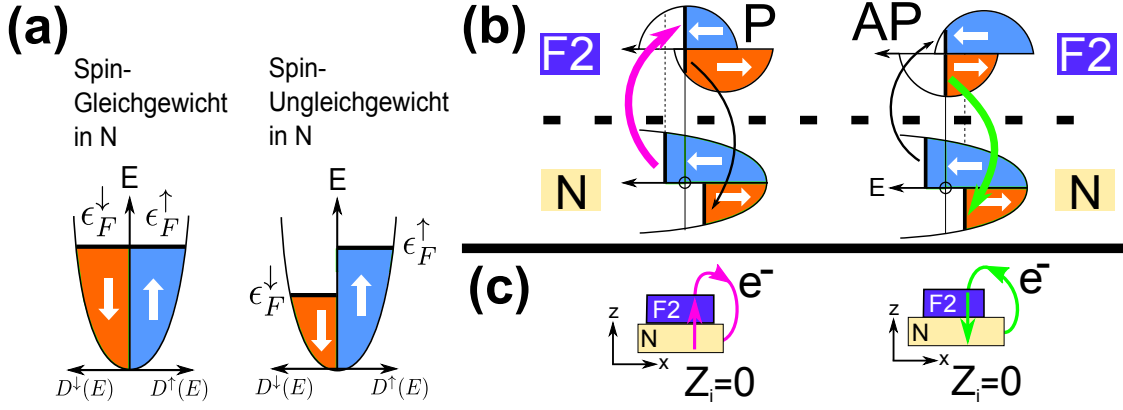


Abbildung 5.4:

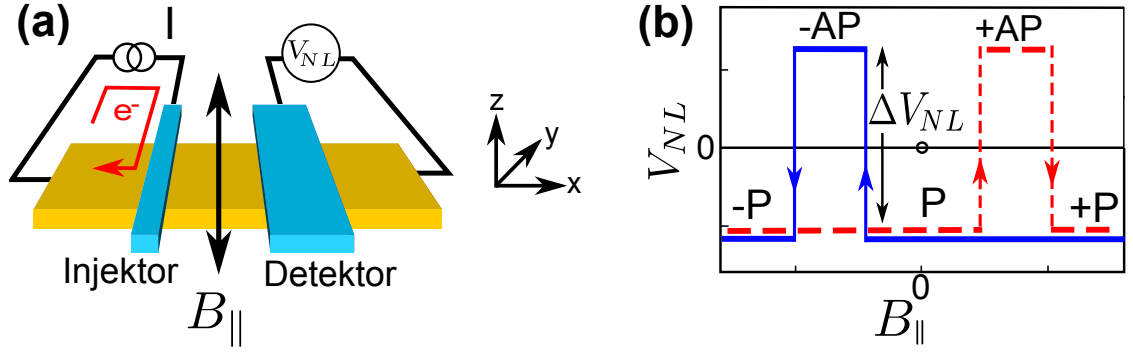
(a) Spinabhängige Zustandsdichte eines NM im Gleichgewicht und im Spinungleichgewicht aufgrund von Spininjektion. (b) Bei paralleler (P) Konfiguration der Magnetisierung von Injektor- und Detektorelektrode fließen Elektronen in F2 hinein, bei antiparalleler (AP) Ausrichtung fließen sie hinaus. Der Nettostromfluss ist durch die Dicke der Pfeile gekennzeichnet für den Fall von $Z_i = 0$. (c) Ansicht des Querschnitts des F2/N-Übergangs von vorne. Nach [7].

Das Auftreten einer Spannung im Detektorkreis kann durch die Kopplung von Spin und Ladung erklärt werden (vgl. Kapitel 3). Ein vorhandenes Spinungleichgewicht kann einen Ladungsstrom in z -Richtung erzeugen, der in einem mikroskopischen Modell nach Johnson [99] zu einer Auf- bzw. Entladung der ferromagnetischen Detektorelektrode führt und somit das Vorzeichen von V_{NL} definiert.

Eine injizierte Spindichte in einem Nichtmagneten kann durch unterschiedliche Quasifermienergien ϵ_F^{\uparrow} und ϵ_F^{\downarrow} beschrieben werden (vgl. Abb. 5.4(a)), die bei einem angeschlossenen Multimeter mit Innenwiderstand $Z_i = 0$ wie Biasspannungen wirken. Es entsteht somit ein Nettostromfluss, der durch einen TMR-ähnlichen Vorgang verstanden werden kann ($I \propto D_{NM} D_{FM}$) und durch die Dicke der Pfeile in Abbildung 5.4(b) gekennzeichnet ist.

Bei einer idealen Spannungsmessung hingegen mit $Z_i = \infty$ verschieben sich die jeweiligen Zustandsdichten für Majoritäts- bzw. Minoritätsspins im FM, da sich die spinabhängigen Fermienergien des Detektors an die Quasifermienergien im NM angleichen [7]. Es entsteht bei paralleler Stellung (P) der Elektroden eine negative Aufladung, also eine negative statische Spannung $V_{NL}^P < 0$. Im antiparallelen (AP) Fall hingegen entlädt sich die Detektorelektrode F2 und das Vorzeichen für die messbare Spannung dreht sich um: $V_{NL}^{AP} > 0$. Dieser Effekt bleibt bei der Detektion über Tunnelbarrieren bestehen, wobei das Vorzeichen der nichtlokalen Spannung in diesem Fall durch die Polarisierung der Tunnelbarriere P_{Σ} bestimmt wird [7, 52].

Bis jetzt wurde gezeigt, dass das Vorzeichen der nichtlokalen Spannung von der Ausrichtung der ferromagnetischen Elektroden abhängt. Ein extern angelegtes Magnetfeld B_{\parallel} in Richtung der ferromagnetischen Streifen (y -Richtung) kann die Magne-

**Abbildung 5.5:**

- (a) Nichtlokale Messanordnung mit zwei ferromagnetischen Streifen mit unterschiedlicher Breite. Es werden spinpolarisierte Elektronen injiziert.
 (b) V_{NL} als Funktion eines externen Magnetfeldes $B_{||}$ in y -Richtung. Nach [7].

tisierungsrichtung ändern, sodass man einen parallelen bzw. antiparallelen Zustand der Elektroden einstellen kann. Die dafür benötigten unterschiedlichen Koerzitivfelder werden durch verschiedene Breiten der Streifen (Formanisotropie) realisiert. Die Lage und Breite der Plateaus des Spinsignals werden also durch die Hysteresekurven der Ferromagneten bestimmt. In diesem Zusammenhang ist oft von einer in-plane¹⁹-Messung die Rede, da das angelegte Feld ausschließlich in der xy -Ebene liegt.

In Abbildung 5.5(b) ist eine idealisierte nichtlokale Spannungsmessung gezeigt, wenn ein Strom spinpolarisierter Elektronen injiziert wird. Die Pfeile geben dabei an, wie das in y -Richtung angelegte Magnetfeld (in-plane) durchgefahren wird. In negative Magnetfeldrichtung spricht man von einem Downsweep, in positive Richtung von einem Upsweep. Bei Spinextraktion, das heißt Elektronen fließen aus dem NM in die ferromagnetische Elektrode hinein, dreht sich das Vorzeichen von V_{NL} um, der Schaltpeak zeigt folglich nach unten. Der Betrag des Peaks bleibt bei gleicher Injektions- bzw. Extraktionseffizienz unverändert. Nur bei nicht symmetrischen IV -Kurven einer Tunnelbarriere kann es zu unterschiedlichen Werten kommen.

In den meisten Publikationen über Spintransport in Graphen, wie z. B. in [70,96,97], wird allerdings der *nichtlokale Widerstand* $\mathcal{R}_{NL} = V_{NL}/I$ gegen das Magnetfeld aufgetragen, wobei I der Injektionsstrom ist. In diesen Veröffentlichungen wird der Extraktionsstrom positiv definiert, sodass hier die Schaltpeaks, im Gegensatz zu den Spinsignalen in der vorliegenden Arbeit, nach unten zeigen. An dieser Stelle sei außerdem erwähnt, dass viele Forschergruppen aufgrund einer vereinfachten Prozessierung Strukturen mit vielen ferromagnetischen Streifen herstellen und charakterisieren. Das einfache Schaltverhalten mit nur zwei Plateaus (vgl. Abb. 5.5(b)) kann dabei komplizierter werden, da auch die anderen Detektorelektroden das elektrochemische Potential unter sich spüren. Der zweite Angriffspunkt für die Detektion der nichtlokalen Spannung liegt daher in Abbildung 5.3 auf μ_{\uparrow} bzw. μ_{\downarrow} und ist von Null

¹⁹im Deutschen: in der Ebene

verschieden. Der nichtlokale Widerstand \mathcal{R}_{NL} ist zwar kein „echter“ physikalischer Widerstand, der beispielsweise in der lokalen Geometrie auftritt, aber durch die Normierung auf den Injektorstrom I lassen sich die Spinsignale leichter mit denen anderer Publikationen vergleichen.

In [60] wird nun die Diffusionsgleichung (3.16) für die Spinakkumulation μ_s in der nichtlokalen Messanordnung mit den dafür nötigen Randbedingungen gelöst und dadurch folgender allgemeiner Ausdruck für den nichtlokalen Widerstand gefunden:

$$\mathcal{R}_{NL} = \pm \frac{V_{NL}}{I} = 2R_N e^{-L/L_{sN}} \prod_{i=1}^2 \left(\frac{P_{\Sigma} \frac{R_i}{R_N}}{1 - P_{\Sigma}^2} + \frac{P_{\sigma F} \frac{R_F}{R_N}}{1 - P_{\sigma F}^2} \right) \times \left[\prod_{i=1}^2 \left(1 + \frac{2 \frac{R_i}{R_N}}{1 - P_{\Sigma}^2} + \frac{2 \frac{R_F}{R_N}}{1 - P_{\sigma F}^2} \right) - e^{-2L/L_{sN}} \right]^{-1} \quad (5.1)$$

Die jeweiligen Spinwiderstände R_N und R_F sind ab jetzt auf die Kontaktfläche der F/C/N-Junction normiert. Bei Injektion spinpolarisierter Elektronen steht das „+“ für eine antiparallele und das „-“ für eine parallele Magnetisierungskonfiguration der Injektor- und Detektorelektroden. Es wurde hier angenommen, dass die Spininjektionseffizienzen (vgl. Gleichung (3.21)) für die jeweiligen F/C/N-Kontakte zur Injektion und Detektion identisch sind: $P_{\Sigma 1} = P_{\Sigma 2} = P_{\Sigma}$.

Das eigentliche Spinsignal $\Delta \mathcal{R}_{NL}$ ist dabei durch die Differenz der nichtlokalen Widerstände \mathcal{R}_{NL} im AP- bzw. P-Fall gegeben:

$$\Delta \mathcal{R}_{NL} = \mathcal{R}_{NL}^{\uparrow\downarrow} - \mathcal{R}_{NL}^{\uparrow\uparrow} = 2|\mathcal{R}_{NL}| \quad (5.2)$$

Um der Tatsache Rechnung zu tragen, dass Graphen ein zweidimensionales System ist, wird der allgemeine 3D Spinwiderstand R_N , wie auch in den Publikationen über Spininjektion in Graphen, im Folgenden durch die 2D Form ersetzt [70]. Es gilt dann: $R_N^{2D} = R_G = \frac{\lambda_G}{\sigma_{\square} W}$. λ_G bezeichnet dabei die Spinrelaxationslänge, $\sigma_{\square} = 1/R_{\square}$ die Schichtleitfähigkeit von Graphen und W die Breite des Graphenkanals.

Der Betrag von $\Delta \mathcal{R}_{NL}$ klingt also wegen Gleichung (5.1) exponentiell mit der charakteristischen Spindiffusionslänge λ_G ab, sodass ein Spinsignal auch noch in einem bestimmten Abstand L gemessen werden kann. Verwendet man mehrere Detektorelektroden, so lässt sich λ_G aus dem exponentiellen Abfall des Spinsignals ermitteln. Des Weiteren kann man aus Gleichung (5.1) erkennen, dass auch die Kontaktwiderstände R_i der $F_i/C_i/N$ -Übergänge (mit $i = 1, 2$) von zentraler Bedeutung sind, da sie das Spinsignal stark modifizieren können. Für transparente Kontakte ($R_1, R_2 \ll R_G$) erhält man folgende Formel:

$$\Delta \mathcal{R}_{NL} = \frac{4P_{\sigma F}^2}{(1 - P_{\sigma F}^2)^2} R_G \left(\frac{R_F}{R_G} \right)^2 \frac{e^{-L/\lambda_G}}{1 - e^{-2L/\lambda_G}} \propto \sigma_G \quad (5.3)$$

Wird nun entweder bei der Injektor- oder Detektorelektrode ein Tunnelkontakt hinzugefügt, so ändert sich das Spinsignal zu:

$$\Delta \mathcal{R}_{NL} = \pm \frac{4P_{\sigma F} P_{\Sigma}}{1 - P_{\sigma F}^2} R_G \left(\frac{R_F}{R_G} \right) e^{-L/\lambda_G} \quad (5.4)$$

Im „intermediate“²⁰ oder auch im „pinhole“²¹-Regime bestehen die Injektor- und Detektorelektroden aus einem Tunnelkontakt. Allerdings sind hier die Kontaktwiderstände $R_1 = R_2 \equiv R_c$ vergleichbar mit R_G und außerdem ist $R_F \ll R_G, R_c$. In diesem Fall ergibt sich nach [70]:

$$\Delta\mathcal{R}_{NL} = 4R_G \left(\frac{P_\Sigma R_c}{1 - P_\Sigma^2} \right)^2 \left[\left(1 + \frac{2R_c}{1 - P_\Sigma^2} \right)^2 - e^{2L/\lambda_G} \right]^{-1} e^{-L/\lambda_G} \quad (5.5)$$

Sind beide Elektroden reine Tunnelkontakte ($R_1, R_2 \gg R_G$) mit gleichen Injektions-effizienzen, dann gilt:

$$\Delta\mathcal{R}_{NL} = R_G P_\Sigma^2 e^{-L/\lambda_G} \propto \frac{1}{\sigma_G} \quad (5.6)$$

Die Größe des Spinsignals hängt also entscheidend von dem Verhältnis R_F/R_N der im Kapitel 3 eingeführten Spinwiderstände ab. Dieses Verhältnis geht quadratisch ein für transparente Kontakte und wird durch sukzessives Einführen von Tunnelkontakten systematisch entfernt. Im reinen Tunnelregime spielt der conductivity mismatch Faktor (R_F/R_N) keine Rolle mehr, das Spinsignal erreicht seinen maximalen Sättigungswert.

Bei Popinciuc *et al.* [96] wird der Einfluss der Kontakte über den Term der kontaktinduzierten Relaxation $R = \frac{R_c}{R_\square}$ modelliert, der qualitativ dieselben Ergebnisse liefert. Auch hier wird das Spinsignal im Grenzfall hochohmiger Tunnelkontakte $R_c \rightarrow \infty$ maximal und fällt exponentiell mit dem Abstand von Injektor- und Detektorelektrode ab. Im Fall endlicher Kontaktwiderstände, großen Spindiffusionslängen und kleinen Abständen $L \ll L_{sN}$ klingt das Spinsignal nicht exponentiell mit der Länge L ab, sondern mit $1/L$. Tunnelbarrieren führen also trotz ihres zusätzlichen Kontaktwiderstands (vgl. Abb. 5.4) zu einer Maximierung des Spinsignals. Diese Tatsache lässt sich dadurch erklären, dass TB eine Rückstreuung von bereits injizierten Spins in die ferromagnetischen Elektroden verhindern und eine mögliche Spinrelaxation durch diese Kontakte minimieren [95]. Eine zu dicke TB schadet allerdings der Spindetektion, da in diesem Fall überhaupt kein Spinstrom mehr zur Detektorelektrode gelangt. Eine optimale Tunnelbarriere muss also einerseits hochohmig genug sein, um das conductivity mismatch Problem umgehen zu können, andererseits muss sie noch durchlässig genug sein, um eine injizierte Spindichte überhaupt messen zu können. Deswegen ist die Herstellung von homogenen Tunnelbarrieren mit geeigneter Dicke vor allem auf der hydrophoben Graphenoberfläche sehr schwierig. Weitere Einzelheiten dazu findet man in Kapitel 7.2 zur Herstellung von TB. Ein weiterer Grund für die Verwendung von Tunnelkontakten zur Spindetektion besteht darin, dass Tunnelbarrieren den (Graphen-) Kanal von den ferromagnetischen Elektroden entkoppeln. Eine injizierte Spindichte kann also nur durch spinrelaxierende Mechanismen

²⁰im Deutschen: dazwischenliegend

²¹Pinholes sind Löcher in der TB, die mit ferromagnetischem Material gefüllt sind. Somit kommt es zu Kurzschlüssen zwischen der metallischen Elektrode und dem Graphen.

im NM beeinflusst werden oder durch ein extern angelegtes Magnetfeld, um dessen senkrechte Komponente die Spins präzedieren (siehe Hanle-Effekt im nächsten Unterkapitel 5.3). Um festzustellen, in welchem Regime ein spinpolarisierter Strom injiziert wird, kann man neben der Höhe des Spinsignals auch die Abhängigkeit des Spinsignals $\Delta\mathcal{R}_{NL}$ von der Schichtleitfähigkeit σ_{\square} untersuchen [70]. In den gerade eingeführten Formeln (5.3) bis (5.6) kann man erkennen, dass das Spinsignal im jeweiligen Regime unterschiedlich mit σ_{\square} skaliert. Für transparente Kontakte ergibt sich ein linearer Zusammenhang: $\Delta\mathcal{R}_{NL} \propto \sigma_{\square}$. Im Pinhole-Regime hingegen kommt es zu einem schwachen Minimum am Dirac-Punkt, ansonsten bleibt es nahezu konstant. Im Tunnel-Regime schließlich ist das Spinsignal invers proportional zu σ_{\square} (vgl. dazu [37, 70, 100]).

5.3 Spinmanipulation (Hanle-Effekt)

Wie bereits erwähnt, kann eine induzierte Spinakkumulation während der Diffusion in nichtlokaler Geometrie durch ein externes Magnetfeld \mathbf{B} manipuliert werden. Dies kann durch die sogenannte *Drift-Diffusions-Gleichung der Spindynamik* beschrieben werden, wobei $\boldsymbol{\omega}_L = g\mu_B\mathbf{B}/\hbar$ die Larmorfrequenz bezeichnet, g den Landé-Faktor und μ_B das Bohr'sche Magneton [52]:

$$\frac{\partial \mathbf{s}}{\partial t} = \mathbf{s} \times \boldsymbol{\omega}_L + D\nabla^2 \mathbf{s} + \mu E \nabla \mathbf{s} - \frac{\mathbf{s} - \mathbf{s}_0}{\tau_s} \quad (5.7)$$

Eine induzierte Spindichte \mathbf{s} relaxiert also mit der charakteristischen Spinrelaxationszeit τ_s in das Gleichgewicht zurück und kann zusätzlich neben Drift und Diffusion durch Spinpräzession beschrieben werden (erster Term auf der rechten Seite). An dieser Stelle sei erwähnt, dass es im Allgemeinen zwei unterschiedliche Relaxationszeiten gibt. Wird ein Magnetfeld in z -Richtung (out-of-plane²²) angelegt ($\mathbf{B} = B_0\mathbf{e}_z$), dann entspricht die longitudinale Zeit T_1 für Spins parallel zum angelegten Magnetfeld der Zeit, die die longitudinale Magnetisierung benötigt um wieder ins Gleichgewicht zu relaxieren [95]. Diese Zeit kann im Prinzip aus der exponentiellen Abhängigkeit des Spinsignals von den Elektrodenabständen extrahiert werden (siehe Gleichung (5.6)). Die sogenannte Dephasierungszeit T_2 hingegen für Spins senkrecht zu \mathbf{B} gibt die Zeit an, die transversale Spins benötigen, ihre Phase während der Präzession um das longitudinale Magnetfeld zu verlieren. Diese Zeit kann separat in einer Hanle-Messung bestimmt werden, die im Folgenden näher beschrieben wird. Für die meisten leitfähigen Festkörper sind diese unterschiedlichen Zeiten T_1 und T_2 für kleine Magnetfelder < 1 T gleich. Es gilt dann: $T_1 = T_2 = \tau_s$ [52].

²²im Deutschen: aus der Ebene heraus

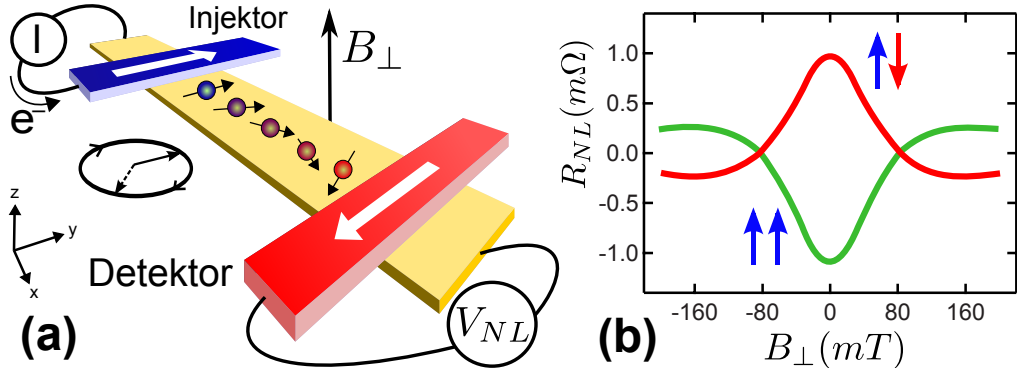


Abbildung 5.6:

(a) Ein transversales Magnetfeld B_{\perp} führt zu einer Präzession der injizierten Spins. (b) Verlauf des nichtlokalen Widerstands $R_{NL} = V_{NL}/I$ als Funktion des Feldes B_{\perp} bei paralleler und antiparalleler Ausrichtung der Magnetisierung der Injektions- und Detektionselektroden. Nach [7].

5.4 Nichtlokaler Hanle-Effekt

Bei einer Hanle-Messung werden die ferromagnetischen Streifen zunächst parallel oder antiparallel zueinander ausgerichtet. Ein extern angelegtes Magnetfeld B_{\perp} senkrecht zum Substrat zwingt nun die in der xy -Ebene injizierten Spins zu einer kohärenten Rotation mit der Larmorfrequenz ω_L um eine zu B_{\perp} parallele Achse (vgl. Abb. 5.6). Dies bedeutet, dass die bei der Injektorelektrode injizierten Spins, während sie in der Zeit t bis zum Detektor diffundieren, um einen bestimmten Winkel $\Phi = \omega t$ verdreht ankommen.

Da die nichtlokale Spannung V_{NL} nur die Projektion der Spins auf die Magnetisierung der Detektorelektrode messen kann, würde V_{NL} im eindimensionalen ballistischen Fall perfekt mit $\cos(\omega_L t)$ oszillieren [7, 57]. Da der Spintransport in Graphen jedoch diffusiver Natur ist und sich deshalb die spinpolarisierten Elektronen auf verschiedenen Pfaden durch die Probe bewegen, kommt es zu einer Verbreiterung $\zeta(t)$ der Transportzeiten und folglich zu unterschiedlichen Spin-Präzessionswinkeln [57, 101]:

$$\zeta(t) = \sqrt{1/4\pi D_s t} \cdot \exp(-L_{sN}^2/4D_s t) \quad (5.8)$$

Wird nun zusätzlich Spinrelaxation mit einem Faktor $\exp(-t/\tau_s)$ berücksichtigt und außerdem über alle möglichen Diffusionszeiten summiert, dann ergibt sich schließlich ein allgemeiner Ausdruck für die nichtlokale Spannung:

$$V_{NL}(B_{\perp}) = \pm V(B_{\perp} = 0) \int_0^{\infty} \zeta(t) \cos(\omega_L t) \exp\left(-\frac{t}{\tau_s}\right) dt \quad (5.9)$$

Diese Gleichung kann nun analytisch gelöst [57, 102] werden, um die experimentellen Daten anzufitten. Oft ist es dabei hilfreich eine erweiterte Form von Gleichung

(5.9) zu verwenden, die neben Diffusion auch Driftanteile beinhaltet und auf den Injektorstrom I normiert ist [69]:

$$\mathcal{R}_{NL} = \frac{V_{NL}(x)}{I} = \frac{1}{2} P_{inj} P_{det} R_{N(G)} \int_0^\infty dt \frac{1}{\sqrt{4\pi D_s t}} e^{-(x_2 - x_1 - v_d t)^2 / 4 D_s t} e^{-t/\tau_s} \cos(\omega_L t) \quad (5.10)$$

v_d bezeichnet dabei die mittlere Driftgeschwindigkeit, $x_{1,2}$ die Injektions- und Detektionspunkte und der Faktor $1/2$ verdeutlicht, dass nur die Hälfte der induzierten Spinakkumulation auch wirklich zum Detektor gelangt (bei Graphen kann R_N durch $R_G = \frac{\lambda_G}{\sigma_G W}$ ersetzt werden). Eine sinnvolle Anwendung dieser erweiterten Formel ergibt sich erst durch Integration über den Ort x , wodurch die endliche Breite der Injektions- und Detektionselektroden modelliert werden kann. Unter der Annahme einer homogenen Tunnelbarriere ($P_{inj} = P_{det} = P_\Sigma \equiv P$) sieht man sofort, dass sich P , τ_s und die Spindiffusionskonstante D_s als freie Fitparameter ergeben. Die Spinrelaxationslänge ergibt sich schließlich aus folgender Formel: $\lambda_G \equiv L_s = \sqrt{D_s \tau_s}$. Wird die Spininjektionseffizienz P nicht allein durch die Tunnelbarriere bestimmt (z. B. bei Pinholes in der TB), dann können sich die aus den Hanle-Messungen extrahierten Größen ändern. In diesem Zusammenhang sei auf die Publikationen [96] und [103] verwiesen, die eine analytische Diskussion über die Form der Hanle-Kurven in Abhängigkeit ihrer Spinparameter und der kontaktinduzierten Relaxation R liefern. Des Weiteren kann man aus Gleichung (5.10) für den nichtlokalen Widerstand erkennen, dass die Amplitude bei $B_\perp = 0$ durch das Produkt P^2 und $L_s = \sqrt{D_s \tau_s}$ gegeben ist und genau der Hälfte des in-plane Spinsignals $\Delta \mathcal{R}_{NL}$ aus Gleichung (5.6) bei optimaler P bzw. AP Ausrichtung der Ferromagneten entspricht. Deswegen sind die oben genannten Fitparameter für die Hanle-Kurven keine unabhängigen Größen.

Um diese Problematik bei den Fits zu umgehen kann man beispielsweise die Spinrelaxationslänge L_s festsetzen, die aus der exponentiellen Abhängigkeit des Spinsignals $\Delta \mathcal{R}_{NL}$ von den Elektrodenabständen extrahiert werden kann. Durch diese Maßnahme sind P und τ_s komplett voneinander unabhängige Parameter, da die Spininjektionseffizienz P nur die Höhe der Hanle-Amplitude und τ_s nur dessen Breite bestimmt. Die Spindiffusionskonstante D_s kann schließlich über L_s^2/τ_s berechnet und mit der Ladungsdiffusionskonstante D_c verglichen werden. C. Józsa *et al.* [37] konnten zeigen, dass D_s mit D_c aus Kapitel 2 für rein exfoliertes Graphen auf SiO_2 identisch ist, da der Spinfreiheitsgrad unmittelbar mit dem Elektron verbunden ist. Es gilt daher: $D_s = D_c \equiv D$.

Diese wichtige Beziehung gilt allerdings nur für unbehandeltes Graphen auf SiO_2 . Für Graphen mit Wasserstoffanlagerungen oder auch für epitaktisches Graphen auf SiC kann es zu einem Unterschied ($D_s < D_c$) beider Größen kommen [121, 122]. Diese Diskrepanz kann jeweils durch einen erhöhten effektiven g -Faktor $g_{eff} > 2$ in der Larmorfrequenz bereinigt werden. Auf mögliche Erklärungsversuche und die Ursache von $g_{eff} > 2$ wird in Kapitel 6 näher eingegangen. Außerdem spielt diese Diskussion um D_c und D_s eine wichtige Rolle im Auswerteteil dieser Arbeit, insbesondere bei der Interpretation der Messergebnisse zu epitaktischem Graphen auf Siliziumkarbid in Kapitel 10 (siehe [104]).

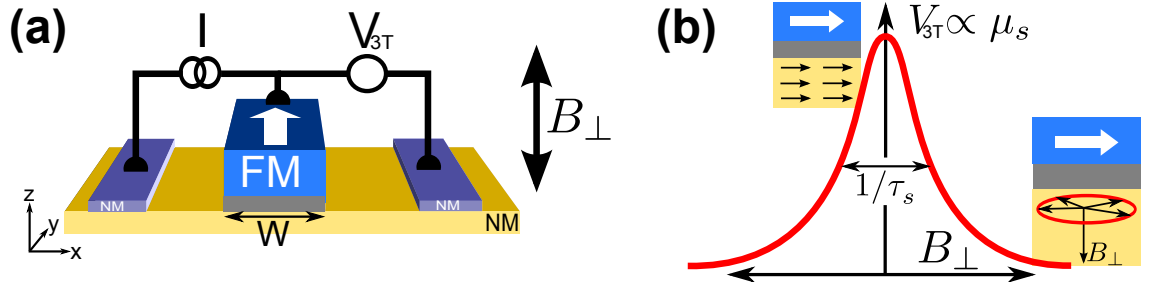


Abbildung 5.7:

(a) Skizze einer Dreipunktmessung zur Detektion von Spinpräzession durch ein transversales Magnetfeld B_{\perp} . (b) Resultierendes lorentzförmiges Spinsignal. Nach [7, 105, 106].

Da man für die Bestimmung der Spinrelaxationslänge L_s mehrere ferromagnetische Elektroden benötigt und dies aufgrund von nicht funktionierenden Kontakten bzw. zu kleinen Graphenflocken oft nicht möglich ist, kann man bei den Hanle-Fits (für normales exfoliertes Graphen) auch D_s über D_c festsetzen. Auf diese Weise kann die Anzahl freier Fitparameter eingeschränkt werden. Man ersetzt hier einfach L_s in Gleichung (5.10) durch $\sqrt{D_c \tau_s}$. Durch diese alternative Methode sind P und τ_s zwar nicht mehr völlig unabhängig voneinander, trotzdem ergeben sich aus einem passenden Fit der experimentellen Hanle-Daten physikalisch sinnvolle Werte. Der Grund hierfür ist, dass die Hanle-Amplitude zwar durch beide Größen (P und τ_s) definiert wird, die Breite hingegen aber nur allein durch die Spinrelaxationszeit τ_s . Genau mit dieser Methode werden auch die meisten gemessenen Hanle-Kurven in der Auswertung in Kapitel 8 und 9 gefittet.

5.5 Dreipunkt- („Interface“-) Hanle-Effekt

Eine alternative Methode zur Detektion von Spinpräzession liefert die sogenannte Dreipunktgeometrie²³ wie sie in Abbildung 5.7(a) dargestellt ist.

In dieser Geometrie dient die ferromagnetische Elektrode als Injektor und Detektor zugleich. Die induzierte Spinakkumulation μ_s zerfällt in Abhängigkeit eines externen senkrechten Magnetfeldes B_{\perp} zunehmend, da in diesem Feld die injizierten Spins präzedieren und somit auch dephasieren können. Der dadurch verminderte Rückdiffusionsstrom vom nichtmagnetischen Material in die ferromagnetische Elektrode, führt somit zu einer Verkleinerung des erhöhten Widerstands $\delta\mathcal{R}$ aufgrund des Spinbottleneck-Effekts. Ist die Breite W des Ferromagneten viel größer als die Spinrelaxationslänge L_s im Nichtmagneten, dann kann das Hanle-Signal in der Dreipunktkonfiguration durch eine Lorentz-Kurve angenähert werden [105–107]:

$$\Delta\mathcal{R}_{3T}(B_{\perp}) = \frac{\mathcal{R}_{3T}(0)}{[1 + (\omega_L \cdot \tau_s)^2]} = \frac{V_{3T}(0)}{I[1 + (\omega_L \cdot \tau_s)^2]} = \frac{P^2 R_s L_s}{2W[1 + (\omega_L \cdot \tau_s)^2]} \quad (5.11)$$

²³im Englischen: three terminal (3T) geometry

An dieser Stelle sei betont, dass die Amplitude $\mathcal{R}_{3T}(0)$ bei $B_{\perp} = 0$ nach dem Standardmodell der Spininjektion [53] genau dem Wert des nichtlokalen Widerstands aus Gleichung (5.6) für einen Abstand $L = 0$ entspricht. Diese Tatsache wird bei der Bestimmung der Spinrelaxationslänge L_s in epitaktischem Graphen in Kapitel 10 ausgenutzt. In anderen Veröffentlichungen hingegen, wie z. B. bei Spininjektion in Silizium [105], Galliumarsenid [106] oder auch Germanium [108], wird immer wieder von einem viel zu großen Spinsignal $\Delta\mathcal{R}_{3T}$ berichtet, dessen Betrag nicht im Rahmen des Standardmodells der Spininjektion [52, 53] verstanden werden kann. Es müssen zusätzliche Mechanismen mit in Betracht gezogen werden, um die experimentellen Daten erklären zu können, wie beispielsweise Tunnelprozesse über lokalisierte Zustände [105, 106, 109].

5.6 Spinrelaxationsmechanismen in Graphen

Spinrelaxation ist ein unumgänglicher Prozess, der eine induzierte Spinakkumulation wieder ins Gleichgewicht zurückführt. Im Folgenden werden die drei wichtigsten Mechanismen vorgestellt, die in Metallen, Halbleitern oder eben auch Graphen auftreten können: die Elliott-Yafet-, die D'yakonov-Perel- und die Hyperfein-Wechselwirkung. Letztere tritt zwischen magnetischen Momenten der Elektronen und dem Atomkern auf und wird an dieser Stelle vernachlässigt, da ca. 99 % des natürlichen Kohlenstoffvorkommens keinen Kernspin besitzen [95, 110]. Für die anderen beiden Mechanismen spielt die Spin-Bahn-Wechselwirkung eine große Rolle, die auftritt, wenn ein Teilchen mit Spin und relativistischer Geschwindigkeit v in ein Gebiet mit endlichem elektrischen Feld gelangt. Unter diesen Bedingungen erfährt das Teilchen ein effektives Magnetfeld $B_{\text{eff}} = (v \times E)/c^2$, wobei c die Lichtgeschwindigkeit ist. Das elektrische Feld kann seinen Ursprung in der Ladung von Atomkernen oder auch durch Fehlen einer Inversionssymmetrie im Kristallgitter eines Festkörpers haben.

Elliot-Yafet (EY) Mechanismus

Wenn die Ionen des Kristallgitters eine Spin-Bahn-Wechselwirkung induzieren, dann können die Spins der Leitungselektronen durch gewöhnliche Streuung an Störstellen und Phononen relaxieren. Die Spin-Bahn-Wechselwirkung mischt die Spin- $|\uparrow\rangle$ und Spin- $|\downarrow\rangle$ Zustände, sodass die Blocheigenzustände (Impuls-Eigenzustände) keine Eigenzustände mehr sind [95]. Die Elektronen haben also eine gewisse Wahrscheinlichkeit, ihren Spin bei einem Streuereignis an Störstellen oder Phononen umzuklappen²⁴ (vgl. Abb. 5.8). Die Spinrelaxationszeit τ_s ist daher zur Impulsstreuzeit τ_p proportional:

$$\tau_{s,EY} \propto \tau_p \quad (5.12)$$

²⁴im Englischen: flip

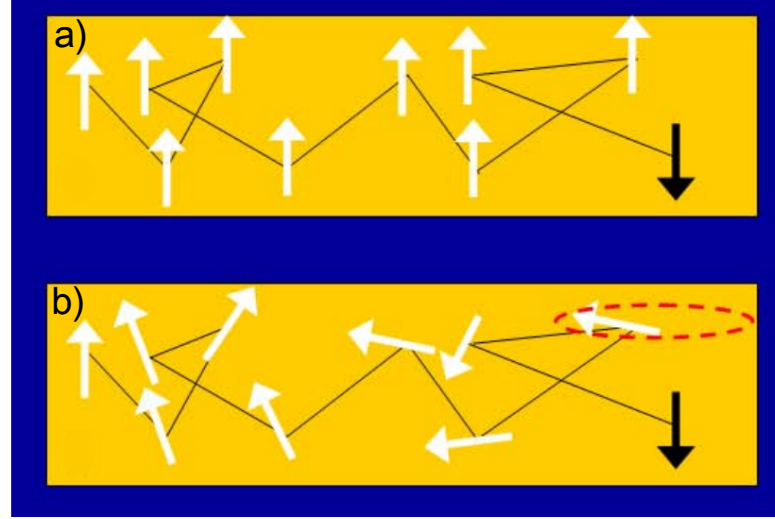


Abbildung 5.8:

(a) *Elliot-Yafet Mechanismus: Spin-Flip kann durch Streuung an Störstellen auftreten.* (b) *D'yakonov-Perel Mechanismus: Die Spins dephasieren aufgrund unterschiedlicher Larmorfrequenzen zwischen den Stößen.* Aus [52].

Da die Ladungsdiffusionskonstante D_c ebenfalls proportional zur Impulsstreuzeit τ_p ist, lässt sich folgende Beziehung finden: $D \propto \tau_s$. Trägt man beide Größen für verschiedene Ladungsträgerdichten (moduliert durch die Gatespannung) gegeneinander auf, dann lässt sich aus einem linearen Zusammenhang auf eine zugrunde liegende Elliot-Yafet Spinrelaxation schließen [37, 111–113]. Im Gegensatz zu gewöhnlichen Halbleitern darf man aber in Graphen aufgrund der Spin-Bahn Kopplung der π -Elektronen und der annähernd verschwindenden Bandlücke, die Fermienergie ϵ_F für das Verhältnis von Spin- und Impulsstreuzeit nicht vernachlässigen [114]. Daher wird nach Zomer *et al.* [115] die Gleichung (5.12) modifiziert, wobei Δ_{EY} die Stärke der Spin-Bahn-Wechselwirkung ist:

$$\tau_{s,EY} = \frac{\epsilon_F^2}{\Delta_{EY}^2} \tau_p \quad (5.13)$$

Aufgrund eines linearen Zusammenhangs zwischen τ_s und D bei Variation der Gatespannung (und somit auch Ladungsträgerdichte n) kann also nicht auf einen Elliott-Yafet Mechanismus geschlossen werden, da das Quadrat der Fermienergie in Graphen ebenfalls proportional zu n ist. Ein lineares Verhalten ist also nur ein Indiz für eine Elliot-Yafetartige Spinrelaxation [8]. Aus diesem Grund ist es wichtig die Beziehung zwischen τ_s und τ_p bei konstanter Ladungsträgerdichte zu analysieren. Dies wurde beispielsweise von der Kawakami-Gruppe in [116] näher untersucht. Hier konnte man durch organische Nanopartikel die Beweglichkeiten in Graphen steuern ohne die Ladungsträgerdichte zu verändern. Es konnte gezeigt werden, dass die Spinlebenszeit *nicht* von Streuung an geladenen Störstellen limitiert wird.

D'yakonov-Perel (DP) Mechanismus

Bei diesem Mechanismus dephasieren die Spins der Elektronen in einem effektiven Magnetfeld, das wegen nicht vorhandener Inversionssymmetrie durch die Spin-Bahn-Kopplung entsteht. Dieses Magnetfeld $\vec{B}(k)$ ist impulsabhängig und wechselt nach jedem Streueignis zufällig die Richtung [95]. Die Spins der Elektronen präzedieren bis zum nächsten Streueignis jeweils um eine zu $\vec{B}(k)$ parallele Achse mit einer veränderten Larmorfrequenz $\vec{\omega}(k) = e/m\vec{B}(k)$. Dieser Effekt führt zu einer Dephasierung zwischen zwei Streuprozessen, ganz im Gegensatz zum Elliot-Yafet Mechanismus, bei dem die Phase der Spins nur während der kurzen Zeit der Kollision verloren geht. Die Elliot-Yafet Spinrelaxation ist daher bei starker Streuung effektiver als der D'yakonov-Perel Mechanismus und umgekehrt. Es ergibt sich somit eine andere Abhängigkeit der Spinlebenszeit von der Impulsstreuzeit, wobei Δ_{DP} die effektive Spin-Bahn-Kopplung bezeichnet [115, 117]:

$$\frac{1}{\tau_{s,DP}} = \left(\frac{4\Delta_{DP}^2}{\hbar^2} \right) \tau_p \quad (5.14)$$

Experimentell kann man anhand der gerade beschriebenen Zusammenhänge bestimmen, welche Art von Spinrelaxation in Graphen vorliegt bzw. ob die Spinrelaxation vorrangig durch ein Elliott-Yafet-artiges oder D'yakonov-Perel-artiges Verhalten gegeben ist. Allerdings gibt es in der aktuellen Diskussion um dieses Thema Diskrepanzen, da es Ergebnisse gibt, die für beide Mechanismen sprechen (EY: [37, 111, 114, 118] und DP: [5, 117, 119]). In den aktuellen Publikationen werden deswegen auch immer wieder beide Mechanismen in die Auswertung mit einbezogen (vgl. [111, 115]). Dies gilt auch bei der Auswertung für Bilayer Graphen, bei dem in der Literatur von einer Dominanz einer Relaxation nach D'yakonov-Perel berichtet wird [111, 120]. Zusammenfassend kann man sagen, dass bis dato noch nicht genau geklärt ist, welcher Mechanismus nun wirklich dominiert bzw. überhaupt in Graphen vorhanden ist. Daher wird im nächsten Abschnitt auf einen alternativen Spinrelaxationsprozess eingegangen, der von entscheidender Bedeutung sein kann.

Relaxation durch magnetische Momente

Die sehr kleinen experimentell beobachteten Spinrelaxationszeiten $\tau_s \sim 100$ ps in Graphen stellen aktuell immer noch ein großes Rätsel dar, denn aufgrund der schwachen Spin-Bahn-Wechselwirkung würde man zumindest theoretisch Spinlebensdauern in der Größenordnung μ s erwarten [6]. Lundeberg *et al.* konnten in [123] zeigen, dass magnetische Defekte/Momente der Ursprung für die hohen gemessenen Spinrelaxationsraten sein können. Diese magnetischen Momente, die u. a. durch sp^3 -gebundenen Wasserstoff (Wasserstoff-Chemisorption) bei hydrogeniertem Graphen entstehen oder auch durch Fehlstellen [124] im Graphengitter hervorgerufen werden können, spielen also eine entscheidende Rolle bei der Spinrelaxation in Graphen.

Im speziellen Fall einer *resonanten* Streuung²⁵ an den gerade erwähnten magnetischen Defekten, die bereits bei normal prozessiertem Graphen mit beispielsweise einer dünnen Tunnelbarriere und (ferromagnetischen) Kontakten (also nicht hydrogeniertem Graphen) vorhanden sein können (vgl. hierzu die Probenpräparation in Kapitel 7), reichen sehr kleine Bedeckungsraten²⁶ im Bereich von $\sim 10^{-6}$ aus, um die bisher gemessenen (kleinen) Spinlebensdauern erklären zu können (siehe [125]). Eine erhöhte Spin-Bahn-Kopplung in der Größenordnung ~ 1 meV, die z. B. durch eine sp^3 -Hybridisierung der H-Atome induziert werden kann, reicht dagegen nicht aus, um die hohen Relaxationsraten erklären zu können.

In Abbildung 5.9(a),(b) sind theoretische Spinrelaxationsraten ($1/\tau_s$) dargestellt, die auf dem Modell der resonanten Streuung basieren und für verschiedene Temperaturen bzw. mit einer durch „electron-hole puddles“ verbreiterten Energie berechnet wurden. Die Bedeckungsrate η der magnetischen Momente von 1 ppm²⁷ wird hier festgehalten. In Abbildung 5.9(c) sind außerdem experimentelle Ergebnisse der van Wees-Gruppe bei einer Temperatur von $T = 300$ K gezeigt. Die gemessenen Werte können bereits mit einem kleinen, aber realistischen Anteil von 0,36 ppm an intrinsischen, also bereits vorhandenen magnetischen Momenten in Graphen mit der Theorie der resonanten Streuung reproduziert werden.

Aber auch die in der vorliegenden Dissertation gemessenen Spinrelaxationszeiten im Bereich von einigen hundert Pikosekunden können mit dem Modell der resonanten Streuung mit einem sehr kleinen Anteil ($< 10^{-6}$) magnetischer Momente erklärt werden. Wie bei der Auswertung der Ergebnisse zu SLG in Kapitel 9 gezeigt wird, kann die von der Ladungsträgerdichte abhängige Spinrelaxationsrate $1/\tau_s$ sogar bei unterschiedlichen Temperaturen im Rahmen dieser Theorie verstanden werden. Der Effekt der resonanten Streuung an magnetischen Defekten stellt also eine echte Alternative in Hinblick auf den EY- bzw. den DP-Mechanismus dar und sollte daher in die Diskussion über mögliche Spinrelaxationsmechanismen in Graphen mitberücksichtigt werden. Die genaue Erforschung des Nanomagnetismus in Graphen steht allerdings noch aus und es bedarf diesbezüglich weiterer Experimente.

Nebenbei sei bemerkt, dass es im Moment allerdings Unterschiede in den Ergebnissen gibt, die speziell mit „künstlich“ erzeugten magnetischen Momenten in hydrogeniertem Graphen erzielt worden sind. In einer aktuellen Publikation von Wojtaszek *et al.* [126] wurde eine reduzierte Relaxationsrate beobachtet, wohingegen bei Balakrishnan *et al.* [127] nur eine geringe Änderung gefunden wurde und schließlich bei McCreary *et al.* [122] sogar von einer erhöhten Rate die Rede ist.

Die Gründe für diese Diskrepanzen liegen aller Wahrscheinlichkeit nach an den verschiedenen Depositionsmethoden des Wasserstoffs und wie stark es letztlich zu einer sp^3 -Hybridisierung an der Graphenoberfläche kommt. Nach Kochan *et al.* [125] führt diese spezielle Bindungsform zu einer zusätzlichen Spin-Bahn-Wechselwirkung

²⁵In diesem Fall kann Fermis goldene Regel nicht mehr angewendet werden.

²⁶magnetische Momente bzw. Verunreinigungen pro Kohlenstoffatom

²⁷1 ppm=1 part per million= 10^{-6}

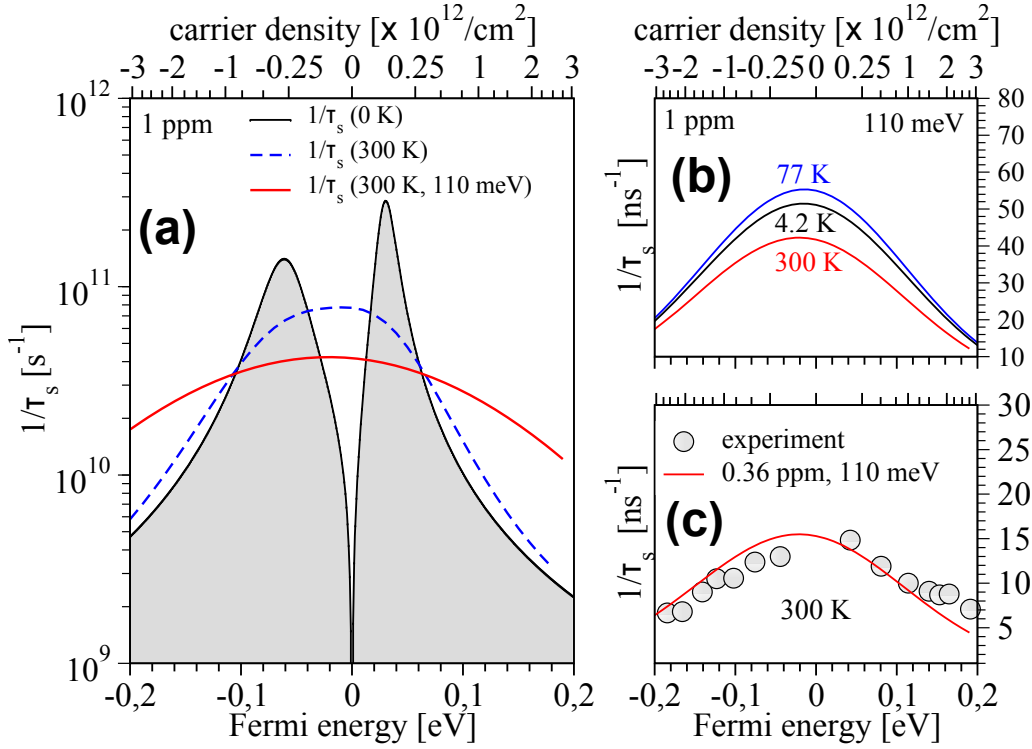


Abbildung 5.9:

Erhöhung der Spinrelaxation durch resonante Streuung mit einer antiferromagnetischen Austauschkopplung $J = -0,4 \text{ eV}$ zwischen den magnetischen Momenten und dem Elektronenspin. Der Anteil η der Momente ist in ppm angegeben. **(a)** $1/\tau_s$ aufgetragen gegen die Ladungsträgerdichte/Energie für $T = 0 \text{ K}$ und $T = 300 \text{ K}$ mit und ohne einer Energieverbreiterung von 110 meV durch „electron-hole puddles“. **(b)** $1/\tau_s$ für verschiedene Temperaturen mit $\eta = 1 \text{ ppm}$. **(c)** Vergleich von Experiment nach [126] und Theorie. Die Daten können gut mit $\eta = 0,36 \text{ ppm}$ reproduziert werden. Aus [125].

im Bereich von $\sim 1 \text{ meV}$, die die Spinrelaxationsrate stark erhöhen müsste. Ohne die resonante Streuung an den magnetischen Defekten wäre man allerdings trotz der erhöhten Spin-Bahn-Wechselwirkung nicht in der Lage, die experimentell beobachteten Spinlebensdauern zu erklären.

Im Kontext dieser Diskussion über magnetische Momente sei an dieser Stelle auch auf das Kapitel 10 im Auswerteteil der vorliegenden Dissertation verwiesen. Hier werden Spinpräzessionsmessungen diskutiert, die in epitaktischem Graphen auf SiC vor und nach einem Temperschnitt durchgeführt wurden. Es wird gezeigt, dass durch das Tempern (para)magnetische Momente induziert werden können, die die Spinrelaxationszeit um einen Faktor 4 reduzieren (vgl. [104]). Dies kann auf die Wechselwirkung der magnetischen Momente mit den injizierten Spins der Elektronen zurückgeführt werden.

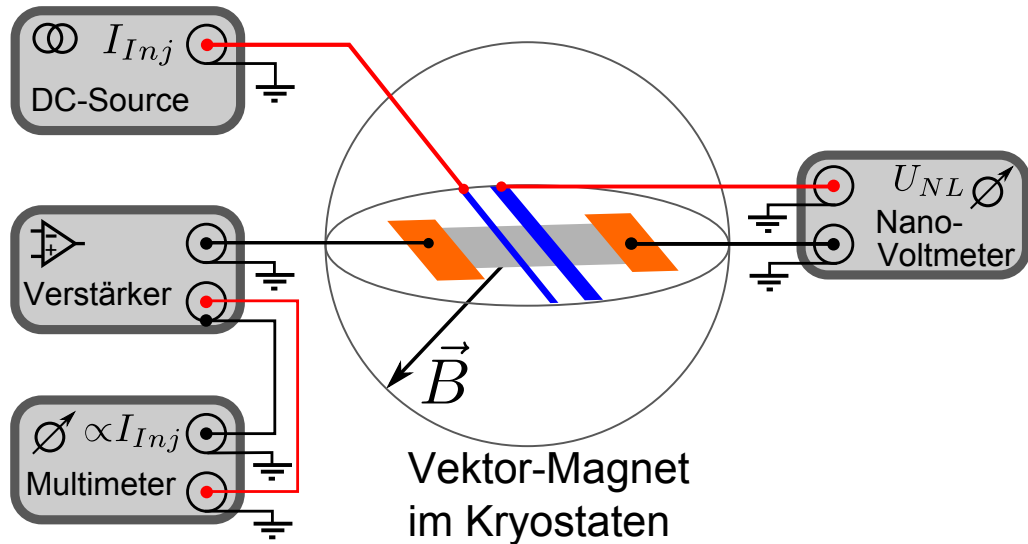


Abbildung 5.10:

Schema eines DC-Messaufbaus zur Detektion des nichtlokalen Signals mit Injektor- und Detektorschaltkreis. Aus [7].

5.7 Messaufbau

In diesem Unterkapitel wird nun kurz der verwendete Messaufbau erklärt (vgl. Abb. 5.10). Alle Messungen wurden dabei an einem ^4He Magnetkryostaten mit VTI²⁸ ($T = 1,6 \text{ K} \dots 300 \text{ K}$) im Magnetlabor am Lehrstuhl Weiss durchgeführt.

Der am häufigsten benutzte Kryostat von der Firma *Cryogenics* war mit drei senkrecht zueinander stehenden supraleitenden Spulen ausgestattet, die einen Vektor-Magneten bildeten. Mit diesem sogenannten 3D-Kryostaten war es möglich, Magnetfelder von bis zu einem Tesla in alle drei Raumrichtungen anzulegen. Dies war vor allem für die Spin- und AMR-Messungen sehr vorteilhaft, da man verschiedenste Streifengeometrien auf dem Probenchip ansprechen konnte, die abhängig von der Größe und Lage der Graphenflocke meist in x - oder in y -Richtung des Chipcarriers lagen. Für die QHE-Effekt Messungen hingegen konnte man auf einen *Oxford*-Kryostaten zurückgreifen, der magnetische Flussdichten von bis zu 14 T in eine Richtung erzeugen konnte. Für die durchgeführten Messungen wurde ein DC-Messaufbau verwendet, der schematisch für eine nichtlokale Anordnung in Abbildung 5.10 dargestellt ist. Mit diesem DC-Aufbau konnte man konstante Ströme über einen großen Bereich durch die Proben schicken. Für die Detektion eines Spin-signals dienten überwiegend Nanovoltmeter, mit denen es möglich war auch kleine Spannungen zu messen.

²⁸engl.: variable temperature insert

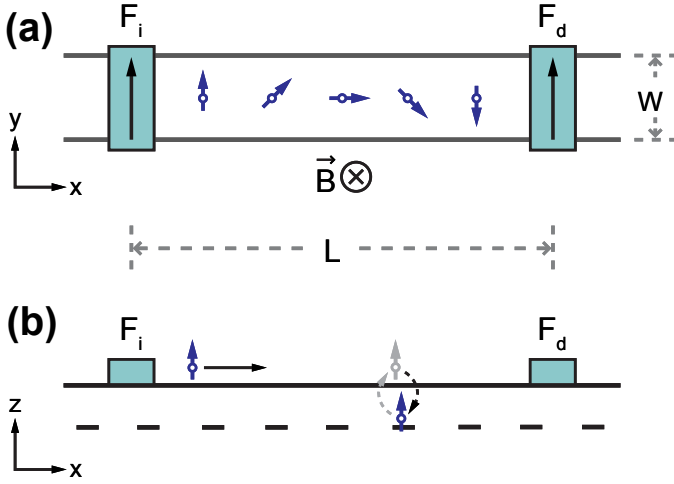
6 Diskrepanz von Ladungs- und Spindiffusionskonstante

Wie bereits im vorherigen Kapitel gezeigt, sind die Ladungsdiffusionskonstante D_c und die Spindiffusionskonstante D_s in exfoliertem Graphen auf SiO_2 identisch. Der Spin ist also direkt mit der Ladung verknüpft. Allerdings wurde im Jahr 2012 in zwei voneinander unabhängigen Experimenten in [121] und [122] gezeigt, dass D_c und D_s auch unterschiedliche Werte annehmen können. Die aus den Hanle-Kurven extrahierte Spindiffusionskonstante ist dabei im Vergleich zur Ladungsdiffusionskonstante viel kleiner, wobei D_c aus Transportmessungen bestimmt werden kann. In diesem Kapitel wird nun näher auf zwei aktuelle Erklärungsversuche für eine mögliche Diskrepanz zwischen D_c und D_s eingegangen. In beiden Modellen kann der Unterschied von D_c und D_s durch einen erhöhten effektiven g -Faktor in der Larmorfrequenz ω_L (vgl. Hanle-Kurven) behoben werden. Der erhöhte g -Faktor kann einerseits auf lokalisierte Zustände in der Pufferlage in epitaktischem Graphen zurückgeführt werden [48] und andererseits durch das Auftreten lokaler magnetischer Momente in hydrogenierten²⁹ exfolierten Graphenproben auf SiO_2 [122]. Im Folgenden werden nun beide Modelle näher beschrieben, da sie vor allem in Hinblick auf die Interpretation der gemessenen Daten eine wichtige Rolle spielen.

6.1 Lokalisierte Zustände in epitaktischem Graphen

Die Ladungs- und Spindiffusionskonstante ist nicht nur in exfolierten Graphenproben gleich (bei mehrlagigem Graphen kann es zu einer Abweichung von bis zu 20 % kommen [113]), sondern auch in epitaktischem Graphen auf SiC. In der Gruppe von Prof. Bart van Wees an der Universität Groningen (Niederlande) wurden allerdings zum ersten Mal große Unterschiede von $D_s \approx 4 \text{ cm}^2/\text{s}$ und $D_c \approx 190 \text{ cm}^2/\text{s}$ in diesem epitaktischen Material beobachtet. Des Weiteren konnte man relativ große Spinlebensdauern im Bereich von $\sim 2 \text{ ns}$ aus den Hanle-Fits extrahieren [121]. Die aus der Einstein-Relation berechnete Ladungsdiffusionskonstante D_c hingegen ist vergleichbar mit den Werten für exfoliertes Graphen und ist bis zu 80-mal größer als die Diffusionskonstante D_s für den Spin. Dieser große Unterschied kann nicht durch eine bisher vernachlässigte Elektron-Elektron-Wechselwirkung, wie in [128] diskutiert,

²⁹Man spricht von hydrogeniertem Graphen, wenn es durch „künstliche“ Anlagerung von Wasserstoffatomen modifiziert wurde.


Abbildung 6.1:

(a) Ein senkrecht zum Graphenkanal der Breite W und Länge L angelegtes Magnetfeld B führt zu einer Präzession der injizierten Spins. (b) Erweiterung der üblichen Hanle-Geometrie mit lokalisierten Zuständen im Bufferlayer. Aus [48].

erklärt werden. Da der Spin direkt mit der Ladung des Elektrons verbunden ist, bedarf es daher weiterer Erklärungsversuche, um diese Diskrepanz zwischen D_c und D_s aufzulösen. Mögliche Ursachen hierfür können ein falsch angenommener Landé-Faktor g in den Hanle-Fits oder auch vom Substrat induzierte Effekte sein [121]. Ein zusätzlicher Grund für die Änderung der Spintransporteigenschaften könnte aber auch durch den für epitaktisches Graphen charakteristischen Bufferlayer (BL) hervorgerufen werden. Dieser BL kann lokalisierte Zustände (LZ) zur Verfügung stellen („hopping sites“), in welche die von der Injektorelektrode F_i zur Detektorelektrode F_d diffundierenden Spins hinein und hinaus „hüpfen“ können (vgl. Abb. 6.1).

Der Spintransport kann also über diese Zustände im Gegensatz zum Ladungstransport beeinflusst werden, was zu einem reduzierten D_s führen kann. Maassen *et al.* konnten nur kurze Zeit später in [48] zeigen, dass man genau mit diesem Modell der lokalisierten Zustände die zuvor in [121] ermittelten Spintransportparameter modifizieren muss. Sie entwickelten ein Modell für den Spintransport in einem diffusiven Kanal mit gekoppelten LZ, welches zu einer effektiven Erhöhung der Spinpräzessionsfrequenzen und zu einer Verringerung der Spinrelaxationszeiten führte.

Im Falle starker Kopplung zwischen dem Graphenkanal und den untereinander nicht verbundenen lokalisierten Zuständen ist die Larmorfrequenz $\omega_L = g\mu_B B_z / \hbar$ der diffundierenden Spins erhöht. Die erhöhte Larmorfrequenz kann dabei effektiv mit einem größeren g -Faktor modelliert werden, wobei $g_{eff} = cg = (45 - 80)g$ ist. Da die Hanle-Gleichung (5.10) invariant unter der Transformation $D \rightarrow c\tilde{D}$, $\tau_s \rightarrow \tilde{\tau}_s/c$ und $g \rightarrow c\tilde{g}$ ist, führt dieses Modell nun unmittelbar zu modifizierten Werten für D_s und τ_s [121]. Dies bedeutet, dass die effektive Spinrelaxationszeit in epitaktischem Graphen mit Einbeziehen der LZ im BL vergleichbar zu der in exfoliertem Graphen wird (einige hundert Pikosekunden). Des Weiteren wird die Diskrepanz aufgehoben, sodass man letztendlich wieder $D_c = D_s$ setzen kann. Messungen an quasi-freistehendem Graphen, bei dem der BL mit Wasserstoff abgesättigt wurde, unterstreichen, dass das Modell der LZ seine Berechtigung hat. In diesen Strukturen konnte nämlich kein Unterschied zwischen D_c und D_s festgestellt werden.

6.2 Magnetische Momente in Graphen

Ein Unterschied in den verschiedenen Diffusionskonstanten für Spin und Ladung wurde auch in einer anderen Gruppe um Prof. Roland Kawakami an der Riverside Universität (USA) in exfolierten Graphenflocken auf SiO₂ beobachtet, welche zum einen durch Anlagerung von Wasserstoffatomen und zum anderen durch künstlich erzeugte Gitterdefekte modifiziert wurden. McCreary *et al.* [122] konnten zeigen, dass die beobachtete Diskrepanz zwischen D_s und D_c durch magnetische Momente³⁰, die durch die oben genannten Modifikationen hervorgerufen worden sind, erklärt und verstanden werden kann. An dieser Stelle sei auch explizit auf das Supplemental Material von [122] hingewiesen, in dem das für den weiteren Verlauf wichtige *effective exchange field model*³¹ detailliert diskutiert wird.

Bei den so behandelten Graphenflocken tritt im nichtlokalen (in-plane) Spinsignal zusätzlich noch ein Dip bzw. ein Peak um $B_{\parallel} = 0$ als Funktion des angelegten Magnetfeldes auf (vgl. Abb. 6.2(a)). Dieser Dip ist ein charakteristisches Merkmal von Spinrelaxation aufgrund der Wechselwirkung mit den lokalisierten magnetischen Momenten. Qualitativ kann dieses Verhalten dadurch erklärt werden, dass *nur* der Gesamtspin $\vec{S}_{total} = \vec{S}_e + \vec{S}_M$ aus Elektronenspin \vec{S}_e und dem Spin des magnetischen Moments \vec{S}_M in Anwesenheit einer Austauschkopplung erhalten bleibt. Der Dip ist also eine Folge, dass die einzelnen Spins im Falle einer Austauschkopplung bei kleinen Magnetfeldern nicht erhalten bleiben. Für eine qualitative Analyse der experimentellen Daten muss also die Wechselwirkung des Spins der Leitungselektronen mit den magnetischen Momenten mitberücksichtigt werden. Der Hamilton-Operator für diesen Fall kann folgendermaßen geschrieben werden:

$$H_e = \eta_M A_{ex} \vec{S}_e \cdot \langle \vec{S}_M \rangle + g_0 \mu_B \vec{S}_e \cdot \vec{B}_{app} = g_0 \mu_B \vec{S}_e \cdot (\vec{B}_{ex} + \vec{B}_{app}) \quad (6.1)$$

Hier ist A_{ex} die Stärke der Austauschkopplung, η_M die Füllichte der magnetischen Momente, g_0 ist der Landé-Faktor für ein freies Elektron und das effektive Austauschfeld \vec{B}_{ex} nimmt im paramagnetischen Fall die Form der Brillouin-Funktion B_J an (J ist die gesamte Drehimpulsquantenzahl, k_B die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur). Im Folgenden wird nur die y -Komponente betrachtet, da die Ferromagneten der Spinventilmessung in y -Richtung orientiert sind ($|\vec{B}_{app}| = B_{app,y}$):

$$\vec{B}_{ex,y} = \eta_M A_{ex} \langle \vec{S}_{M,y} \rangle / g_0 \mu_B \quad (6.2)$$

$$\begin{aligned} &= \eta_M A_{ex} J B_J(\xi) / g_0 \mu_B \\ \xi &= \frac{J g_0 \mu_B}{k_B T} B_{app,y} \end{aligned} \quad (6.3)$$

$$B_J(\xi) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}\xi\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{1}{2J}\xi\right) \quad (6.4)$$

³⁰Theoretisch vorhergesagt durch Oleg V. Yazyev und Lothar Helm im Jahr 2007 (vgl. [124]).

³¹im Deutschen: effektives Austauschfeld-Modell

In den Experimenten von McCreary *et al.* ist $\xi \ll 1$, die Brillouin-Funktion kann dadurch wie folgt für $T = 15$ K approximiert werden:

$$\bar{B}_{ex,y} = \frac{\eta_M A_{ex} J(J+1)}{3\mu_B} \left(\frac{B_{app,y}}{22,32 Tesla} \right) \quad (6.5)$$

Schließlich kann das gesamte Magnetfeld B_{total} ausgedrückt werden als:

$$\begin{aligned} B_{total} &= B_{app,y} + \bar{B}_{ex,y} \\ &= B_{app,y} + \frac{\eta_M A_{ex} J(J+1)}{3\mu_B} \left(\frac{B_{app,y}}{22,32 Tesla} \right) \\ &= \left(1 + \frac{\eta_M A_{ex} J(J+1)}{3\mu_B (22,32 Tesla)} \right) B_{app,y} = \frac{g_{eff}}{g_0} B_{app,y} \end{aligned} \quad (6.6)$$

Das zentrale Ergebnis in diesen Herleitungen ist, dass man das Austauschfeld, hervorgerufen durch die magnetischen Momente, genauso mit einem effektiven g -Faktor modellieren kann wie beim Modell der lokalisierten Zustände für Spintransport in epitaktischem Graphen.

Ein weiterer wichtiger Punkt in der Analyse der Spintransporteigenschaften im fluktuierenden Feld magnetischer Momente sind die daraus resultierenden modifizierten Spinlebensdauern T_1^{total} für ein in-plane (y -Richtung) und T_2^{total} für ein out-of-plane (z -Richtung) Magnetfeld. Beide setzen sich zusammen aus der intrinsischen Spinrelaxationszeit für Graphen ohne magnetische Momente (τ^{so}) und aus einem zusätzlichen Beitrag longitudinaler (τ_1^{ex}) und transversaler (τ_2^{ex}) Spinrelaxation aufgrund der Wechselwirkung mit dem Austauschfeld. Ein in y -Richtung angelegtes Magnetfeld B_y richtet die induzierten Momente dazu parallel aus. Die senkrechten Komponenten des durch die magnetischen Momente verursachten Austauschfeldes verschwinden, sodass die Dephasierung der injizierten Spins (in y -Richtung) abnimmt, was zu einer Erhöhung von T_1^{total} führt (vgl. Abb. 6.2(c)). Aber auch im transversalen Magnetfeld B_z kommt es zu einem Anstieg von T_2^{total} . Nach [52, 122] gilt nun für die jeweiligen Spinlebensdauern folgende Beziehung:

$$\frac{1}{T_1^{total}} = \frac{1}{\tau^{so}} + \frac{1}{\tau_1^{ex}} = \frac{1}{\tau^{so}} + \Gamma \frac{\gamma^2}{(B_{app,y})^2 + \gamma^2} \quad (6.7)$$

$$\frac{1}{T_2^{total}} = \frac{1}{\tau^{so}} + \frac{1}{\tau_2^{ex}} = \frac{1}{\tau^{so}} + \frac{\Gamma}{2} \left(1 + \frac{\gamma^2}{(B_{app,z})^2 + \gamma^2} \right) \quad (6.8)$$

Die Fitparameter Γ und γ sind dabei mit der Korrelationszeit τ_c und der Amplitude (ΔB) des fluktuierenden Feldes der magnetischen Momente verknüpft:

$$\tau_c = \frac{\hbar}{g_{eff} \mu_B \gamma} \quad (6.9)$$

$$(\Delta B)^2 = \gamma \left(\frac{g_{eff}}{g_0} \right) \frac{\hbar \Gamma}{g_0 \mu_B} \quad (6.10)$$

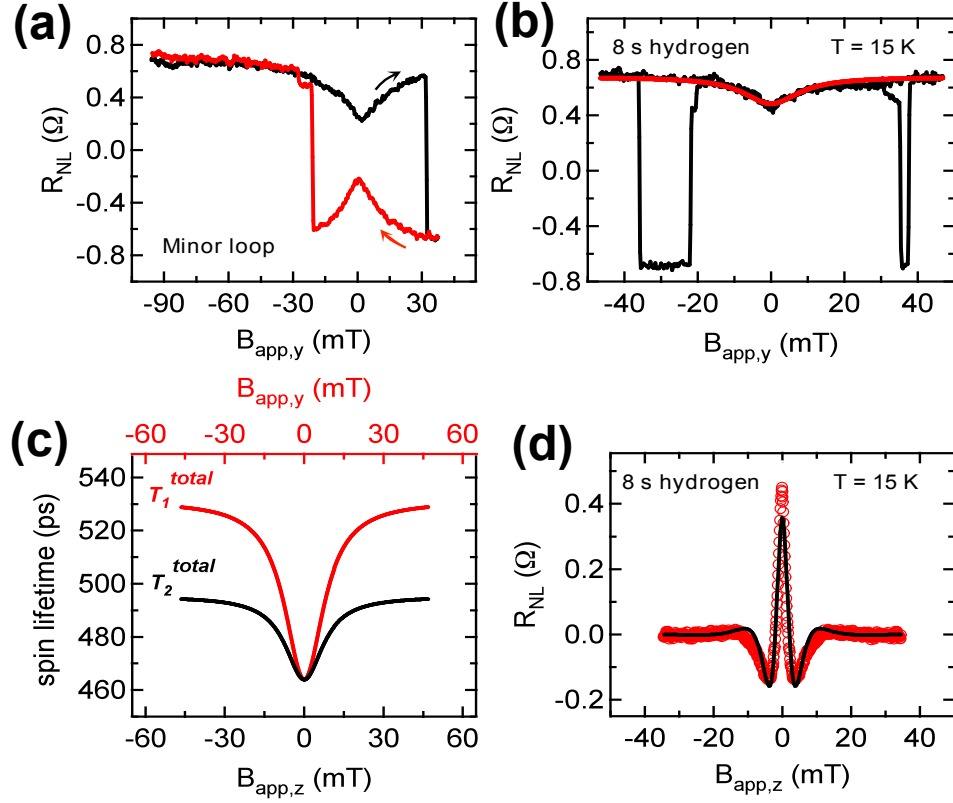


Abbildung 6.2:

(a) Im antiparallelen Fall wird der Dip zu einem Peak. Dieses Verhalten ist durch eine reduzierte Spinrelaxation aufgrund des Ausrichtens der magnetischen Momente gekennzeichnet. (b) Spinventilmessung (schwarz) und Fit (rot) basierend auf dem Modell der Spinrelaxation durch paramagnetische Momente. (c) Longitudinale (T_1^{total}) und transversale (T_2^{total}) Spinrelaxationszeit in Abhängigkeit vom angelegten Magnetfeld. (d) Hanle-Kurve für Graphen, das 8 s lang durch Wasserstoffatome modifiziert wurde und Fit (schwarz) mit Gleichung (6.11). Aus [122].

Anhand dieser Gleichungen kann man nun die Spinrelaxationslänge aus Gleichung (5.1) mit $L_{sN} = \sqrt{DT_1^{total}}$ substituieren und damit den nichtlokalen Widerstand in den experimentellen Spinventilmessungen mit dem charakteristischen Dip bzw. Peak um $B_{\parallel} = 0$ T anfitzen (vgl. Abb. 6.2(a),(b)). Daraus lassen sich dann Werte für Γ und γ ermitteln, die bei der Analyse der Spinpräzessionsmessungen eine wichtige Rolle spielen. Sie werden gebraucht, um den effektiven g -Faktor durch Fitten der Hanle-Kurven (vgl. Abb. 6.2(d)) bestimmen zu können.

Die dafür zugrunde liegende Gleichung (5.10) wurde bereits in Kapitel 5.4 hergeleitet. Das fluktuierende Feld der magnetischen Momente kann dabei bequem über einen effektiven Landé-Faktor (in [122]: $g_{eff} = 7, 13$) eingebaut werden und die Spin-

relaxationszeit τ_s wird durch T_2^{total} ersetzt (siehe Gl. (6.6) und Fit in Abb. 6.2(d)):

$$\mathcal{R}_{NL} = \frac{1}{2} P_{inj} P_{det} R_N \int_0^\infty dt \frac{1}{\sqrt{4\pi D_s t}} e^{-(x_2 - x_1 - v_d t)^2 / 4 D_s t} e^{-t/T_2^{total}} \cos\left(\frac{g_{eff} \mu_B B_{app,z} t}{\hbar}\right) \quad (6.11)$$

Physikalisch führt ein erhöhter g -Faktor zu einer größeren effektiven Larmorfrequenz ω_{eff} für die von der Injektor- zur Detektorelektrode diffundierenden Elektronenspins. Dies ist plausibel, da für hydrogeniertes Graphen die Spins um das gesamte senkrechte Magnetfeld $B_{tot} = B_{app,z} + \overline{B}_{ex,z}$ inklusive Austauschfeld der magnetischen Momente präzedieren. Bei einer Temperatur von $T = 15$ K und einem Feld von $B_{app,z} < 100$ mT gilt mit einer Proportionalitätskonstante k : $\overline{B}_{ex,z} = k B_{app,z}$. Daraus kann man nun für die effektive Larmorfrequenz folgende Beziehung ableiten:

$$\begin{aligned} \omega_{eff} &= g_0 \mu_B B_{tot} / \hbar \\ &= g_0 (1 + k) \mu_B B_{app,z} / \hbar \\ &= g_{eff} \mu_B B_{app,z} / \hbar \end{aligned} \quad (6.12)$$

Eine sehr schmale Hanle-Kurve, wie in Abbildung 6.2(d) gezeigt, in Verbindung mit einem Dip im nichtlokalen Widerstand \mathcal{R}_{NL} ist also ein direkter Beweis für paramagnetische Momente in Graphen. Die aus dem standardmäßigen Fit der Hanle-Kurven (mit $g_0 = 2$ als festen Parameter) beobachtete Diskrepanz zwischen Spin- und Ladungsdiffusionskonstante ($D_s < D_c$) sowie eine sehr große Spinrelaxationszeit kann durch Einführen eines effektiven g -Faktors mit $g_{eff} > 2$ aufgehoben werden. Der Grund hierfür liegt wieder in der Symmetrie der Hanle-Gleichung (5.10), da die beiden Parametersets (g, D_s, T_2, S) und $(cg, cD_s, T_2/c, cS)$ mit einer Konstante $c > 1$ exakt die gleichen Hanle-Kurven mit Amplitude S liefern. Das zusätzliche Austauschfeld der magnetischen Momente lässt sich also bequem durch einen erhöhten Landé-Faktor modellieren. Bei der Analyse der experimentellen Hanle-Daten stellt sich nun die Frage, wann der g -Faktor als weiterer Fitparameter mit einbezogen werden muss. Diese Frage impliziert auch, ob die Veränderungen in den Hanle-Kurven durch eine Änderung von τ_s oder durch einen effektiven Landé-Faktor g_{eff} hervorgerufen werden.

Als Antwort auf diese Frage kann man zusammenfassend sagen, dass bei einer Übereinstimmung von D_s aus dem Hanle-Fit und D_c aus Transportmessungen ein g -Faktor mit $g_0 = 2$ gerechtfertigt ist und zu physikalisch vernünftigen Werten führt. Das untersuchte Materialsystem deutet in diesem Fall nicht auf lokalen Magnetismus bzw. auf lokalisierte Zustände im Bufferlayer hin. Im anderen Fall von $D_s < D_c$ muss der Landé-Faktor g als freier Fitparameter mitberücksichtigt werden. Dieser Zusammenhang wird in Kapitel 10 in der Auswertung näher diskutiert. Hier kann durch eine $1/T$ -Abhängigkeit von $g_{eff} > 2$ in epitaktischem Graphen gezeigt werden, dass der erhöhte g -Faktor aufgrund einer Diskrepanz von D_s und D_c auf paramagnetisches Verhalten (magnetische Momente) infolge eines Temperschritts zurückzuführen ist.

7 Probenpräparation und magnetische Untersuchung der Streifengeometrie zu einer verbesserten Spininjektion

In diesem Kapitel werden verschiedene Herstellungsmethoden der verwendeten Strukturen vorgestellt, dessen Prozessierung inklusive der Exfoliation von Graphenflocken im Reinraum am Lehrstuhl Weiss mittels Elektronenstrahlolithographie (ESL) stattfand. Des Weiteren wird näher auf die Problematik der Herstellung einer homogenen Tunnelbarriere auf Graphen eingegangen. Hierbei werden mögliche Lösungsansätze diskutiert und die Auswertung der ersten hergestellten Tunnelkreuze vorgestellt. Bei den Spininjektionsmessungen in exfoliertem Graphen in Kapitel 8 und 9 wird deutlich, dass auch die Form der ferromagnetischen Streifen (zur Spininjektion) eine wichtige Rolle für eine optimale antiparallele Stellung und somit einem maximalen in-plane Spinsignal spielt. Deswegen wird im folgenden Kapitel auch eine genaue magnetische Analyse der verwendeten Streifengeometrie mittels AMR- und MOKE-Messungen durchgeführt. Am Ende wird kurz die Herstellung der Proben mit epitaktischem Graphen auf SiC erläutert. Die Ergebnisse hierzu werden in Kapitel 10 näher vorgestellt.

7.1 Herstellung von Tunnelkreuzen und lateralen Spinventilen

Zu Beginn der vorliegenden Dissertation wurde probiert, eine Spindichte ganz ohne Tunnelbarrieren in Graphen zu injizieren. Obwohl dies aufgrund des conductivity mismatch Problems kaum möglich ist, konnten bei genau einer Probe Spinsignale von einigen hundert m Ω gemessen werden. Das Hauptproblem war also hier die geringe Ausbeute an Proben mit erfolgreicher Spininjektion. Aufgrund dessen wurde auch versucht, dünne Tunnelbarrieren im Bereich einiger Nanometer mit den am Lehrstuhl zur Verfügung stehenden Methoden herzustellen. Zu dieser Thematik wurde eine Diplomarbeit von Daniel Pachniowski [7] angefertigt, die von mir betreut wurde und deren Ergebnisse wichtige Erkenntnisse für den weiteren Verlauf dieser Arbeit brachte.

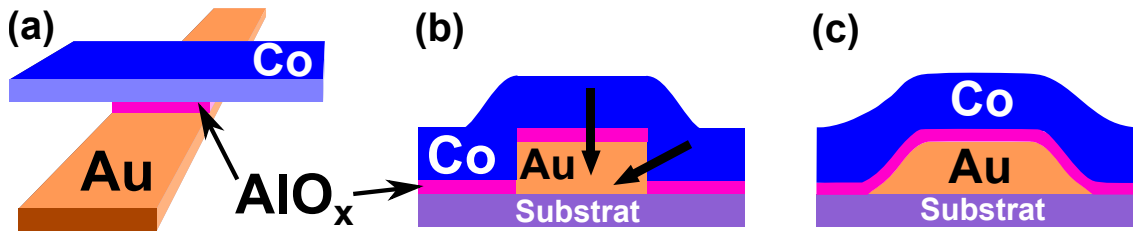


Abbildung 7.1:

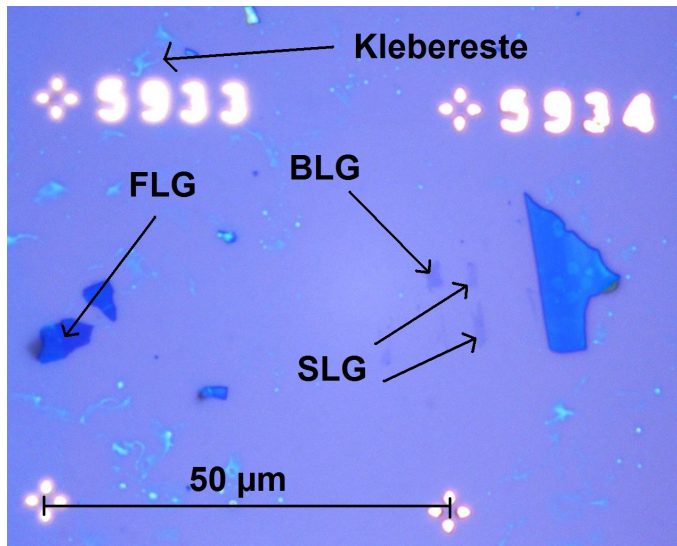
(a) Skizze eines einfachen Tunnelkreuzes mit zwei Elektroden, getrennt durch eine dünne Tunnelbarriere. (b) Bei rein vertikaler Materialdeposition wurden Kurzschlüsse zwischen Co und Au erzeugt. (c) Trapezförmiger Querschnitt des Co/TB/Au-Tunnelkontakts. Aus [7].

Zunächst wurden hierfür einfache Tunnelkreuze (vgl. Abb. 7.1(a)) mittels standardmäßiger PMMA³² basierter ESL in Form von FM/C/NM-Kontakten hergestellt, mit Kobalt (Co, 60 nm) als Ferromagneten, Aluminiumoxid (AlO_x, ~ 1 nm) als isolierende Schicht und schließlich Gold (Au, 50 nm) als Nichtmagneten. Die dadurch entstandene Tunnelfläche A betrug dabei ca. $1 \mu\text{m}^2$. Das verwendete Rasterelektronenmikroskop (REM, LEO 1530) von der Firma ZEISS übertrug dabei die mit Hilfe der Softwareprogramme EDRAW und ELITHO erstellten Strukturen auf den Chip. Für diese AlO_x-Tunnelbarriere findet man in der Literatur eine Barrierenhöhe $\Phi \approx 1 \text{ eV}$ bei einer Dicke von $d = 1 \text{ nm}$ [129] bzw. $\Phi = 2,6 \text{ eV}$ für die idealisierte stöchiometrische Form Al₂O₃ auf Silizium-Substraten [130].

Um Kurzschlüsse von der ferromagnetischen Elektrode zum Au-Kontakt zu vermeiden, wurde das Gold schräg unter einem Winkel von 60° an der Aufdampfanlage UNIVEX der Firma LEYBOLD thermisch aufgedampft. Durch diese Methode konnten abgeflachte Ränder, wie in Abbildung 7.1(c) dargestellt, hergestellt werden. Dadurch konnte man eine homogene Bedeckung der AlO_x-Schicht erreichen. Diese Schicht wurde durch Sputtern oder auch thermisches Verdampfen von Aluminium (Al) in einer UHV-Anlage (Basisdruck: $p \approx 10^{-9} \text{ mbar}$) und anschließender Oxidation in der Schleuse der jeweiligen Anlage in reiner Sauerstoffatmosphäre ($p \approx 10^{-2} \text{ mbar}$) hergestellt. Die Reproduzierbarkeit dieser Herstellungsmethode konnte allerdings nicht gewährleistet werden, da man bei dem Aufdampf- bzw. Sputterschritt immer den Reinraum verlassen musste und zudem das Einstellen des Sauerstoffdrucks zum Oxidieren relativ ungenau war.

Aus den gemessenen nichtlinearen IV -Kennlinien dieser Tunnelkontakte konnte man dann nach dem theoretischen Modell von Simmons (siehe Kapitel 4) die Dicke s und die Barrierenhöhe Φ bestimmen. Als Substrat für die Tunnelkreuze und die späteren Spininjektionsstrukturen mit Graphen dienten $4,5 \times 4,5 \text{ mm}^2$ große p^{++} -dotierte Silizium-Chips mit einer 300 nm dicken Oberfläche aus Siliziumdioxid (SiO₂).

³²Polymethylmethacrylat

**Abbildung 7.2:**

Lichtmikroskopbild von SLG, BLG und FLG auf einer 300 nm dicken SiO₂-Oberfläche. Durch Kontrastvergleich kann die Anzahl der Lagen bestimmt werden.

Das für die Spininjektion verwendete Graphen (SLG, BLG und auch mehrlagiges Graphen³³ wie in Abbildung 7.2 gezeigt) wurde mit der sogenannten Scotch-Tape Technik nach A. K. Geim und K. S. Novoselov [3,4] hergestellt und mit PMMA-basierter ESL weiterverarbeitet mit abschließendem Lift-Off. Die Rezepte und weiteren Details zur Herstellung sind im Anhang zu finden. Für die lateralen Spinventile auf exfoliierten Graphenflocken wurden in dieser Arbeit mehrere verschiedene Probengeometrien verwendet, die nun im Folgenden etwas näher vorgestellt werden sollen.

Wie in Abbildung 7.3 zu sehen ist, liegt der Hauptunterschied der verschiedenen Probengeometrien **A** und **B** in den äußeren Elektroden. Bei **A** bestehen diese aus einem nichtmagnetischen Material (Au oder Pd) und sind vor der großflächig über den kompletten Probenchip aufgedampften Tunnelbarriere prozessiert worden. Bei **B** hingegen bestehen alle Elektroden aus ferromagnetischem Material und sind nach der TB hergestellt worden. Die ferromagnetischen Streifen haben bei beiden Strukturen unterschiedliche Koerzitivfelder (Schaltfelder), die durch Verwenden verschiedener Breiten im Bereich von 100 nm bis 1 μm generiert wurden (Formanisotropie). Bei beiden Strukturen sind auch die jeweiligen Zuleitungen der Streifen aus einem FM, da dadurch ein weiterer ESL-Schritt eingespart werden konnte. Die Streifengeometrie selbst ist durch Knicke gekennzeichnet (siehe Bilder A.1 und A.2 im Anhang), wodurch sich mehrere Co-Streifen auf einer Flocke durch das Coarse Wiring³⁴ leichter kontaktieren ließen.

Diese Knicke führten allerdings immer wieder zu Problemen bei in-plane Spinventilmessungen. Die gemessenen nichtlokalen Schaltsignale waren immer viel zu klein im Vergleich zur doppelten Hanle-Amplitude. Eine optimale antiparallele Stellung der Ferromagneten wurde also nicht erreicht (vgl. Kapitel 8). Im Rahmen dieser Problematik wurde daher eine weitere Diplomarbeit von Andreas Sandner [8] angefertigt,

³³im Englischen: few layer graphene (FLG)

³⁴Dies betrifft bei der ESL die etwas größeren Zuleitungen und auch die Bonding-Pads, die mit viel höherem Strom geschrieben werden.

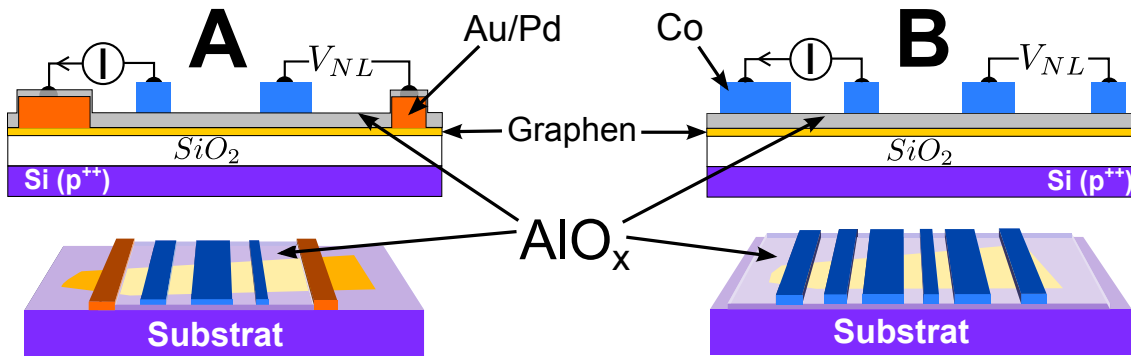


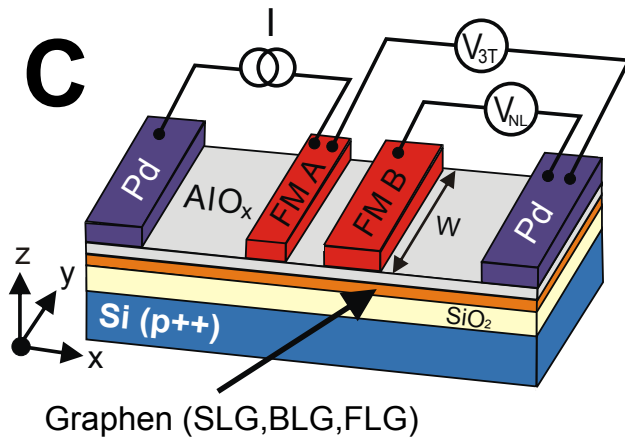
Abbildung 7.3:

Laterale Probengeometrie **A** mit zwei nichtmagnetischen ohmschen Kontakten an das Graphen und analoge Probenversion **B** mit mehreren ferromagnetischen Schaltelektroden, die alle über die TB mit dem Graphen verbunden sind. Die Zuleitungen der Co -Streifen werden bei beiden Strukturen im selben ESL-Schritt hergestellt. Sie sind also auch ferromagnetisch. Aus [7].

der das Schaltverhalten der ferromagnetischen Streifen erfolgreich optimieren konnte (eine detaillierte Diskussion hierzu ist in Kapitel 7.4 zu finden).

Zum Schluss wird die Probe mit einem Gemisch aus Epoxidharz und Leitsilber in einen Chipcarrier eingeklebt und durch Bonden elektrisch verbunden. Jetzt sollten sich im Prinzip breite Plateaus der Spinsignale in nichtlokaler in-plane Geometrie messen lassen. Durch das Leitsilber wurde sichergestellt, dass das p^{++} -dotierte Silizium-Substrat in Verbindung mit dem Dielektrikum SiO_2 als Backgate verwendet werden kann, um so die Ladungsträgerdichte n in Graphen über den elektrischen Feldeffekt zu modifizieren. Die Messungen wurden schließlich in einem Cryogenics He-4 Kryostaten ($T = 1,6 \text{ K} \dots 300 \text{ K}$) durchgeführt, der mit einem Vektormagneten ($B_{x,y,z} = -1 \text{ T} \dots 1 \text{ T}$) ausgestattet war. Es konnten somit Magnetfelder von bis zu einem Tesla bequem in alle Raumrichtungen angelegt werden.

Der Vorteil der Struktur **A** liegt darin, dass nur die ferromagnetischen Injektor- und Detektorelektroden aus Tunnelkontakten bestehen. Somit kann man direkt aus den IV -Kurven die Tunnelkontaktqualität ermitteln, da das Pd zu Graphen einen ohmschen Kontakt bildet. Des Weiteren wird in dieser Geometrie die Schaltcharakteristik vereinfacht, da nur die beiden Ferromagneten zum Spinsignal in nichtlokaler Messanordnung beitragen. Auch bei der Messung des Hanle-Effekts in 3T-Geometrie stellt das Probendesign **A** eine Erleichterung dar, da der Injektor nicht durch andere ferromagnetische Elektroden beeinflusst werden kann. Der Hauptnachteil gegenüber der Struktur **B** besteht allerdings in der etwas aufwendigeren Herstellung, da man bis zur fertigen Struktur zwei ESL-Schritte ($1 \times \text{Pd}$, $1 \times \text{Co}$) benötigt. Der zweite Schritt verursachte hier immer wieder Probleme mit den Pd -Kontakten, die trotz guten Kontaktwiderständen an das Graphen, leider schlecht an der SiO_2 -Oberfläche haften blieben und deswegen oft durch den zweiten Lift-Off weggespült wurden.

**Abbildung 7.4:**

Schematischer Aufbau der Spin-injektionsstruktur **C**. AlO_x wurde wieder großflächig auf den ganzen Chip aufgebracht. Die Zuleitungen zu dem FM A und B sind aus nichtmagnetischem Pd. Gezeigt werden auch die nichtlokale und die 3T-Messanordnung.

Deswegen wurde auch eine dritte Probengeometrie **C** verwendet, bei der gleich zu Beginn Co auf AlO_x gedampft wurde. Erst im letzten ESL-Schritt wurden schließlich die Pd-Kontakte prozessiert (vgl. Abb. 7.4). Diese sind nun auch über die Tunnelbarriere mit Graphen verbunden, aber aufgrund der großen Kontaktfläche zu Graphen ist der Kontaktwiderstand relativ gering. Mit dieser Methode konnten auch alle Zuleitungen der ferromagnetischen Streifen aus nichtmagnetischem Material (Pd) hergestellt werden. Dadurch konnte man das Schaltverhalten auf die Streifen eingrenzen. Um die Pd-Kontaktierung zu vereinfachen, wurden auch hier die Co-Elektroden immer wieder mit Knicken versehen. In [8] konnte gezeigt werden, dass genau diese Knicke zu einem nicht reproduzierbaren Schaltverhalten führen. Erst durch Verwenden gerader Streifen in der Probengeometrie **C** (siehe EDRAW-Bild A.3 im Anhang) mit Breitenunterschieden im Bereich eines Mikrometers konnten die erwarteten rechteckigen Spinsignale gemessen werden (siehe z. B. Abb. 9.9 in Kapitel 9). Im Folgenden wird nun auf die Besonderheiten extrem dünner Tunnelbarrieren auf Graphen näher eingegangen.

7.2 Tunnelbarrieren auf Graphen

7.2.1 Ultradünnes AlO_x auf Graphen

Wie bereits erwähnt, wurde bei den hergestellten Proben stets der ganze Probenchip mit AlO_x bedeckt. Die gleiche Prozedur wird unter anderem auch in einer der führenden Spintransport-Gruppen um Prof. Bart van Wees [97] angewendet, ganz im Gegensatz zur Kawakami-Gruppe [70], die eine lokale TB ausschließlich unterhalb der ferromagnetischen Elektroden verwenden. Um sinnvolle Kontaktwiderstände³⁵ zu bekommen, die zum einen das conductivity mismatch Problem umgehen und zum anderen noch transparent genug für die Detektion von Spinsignalen sind, muss das AlO_x extrem dünn auf das Graphen aufgetragen werden. Typische Dicken für die Tunnelbarriere liegen hier im Bereich eines Nanometers. In [96] ist die Dicke sogar

³⁵Im Bereich von 30-70 k Ω bei einer 0,8 nm dicken Magnesiumoxid (MgO) -Barriere [70].

nur 0,8 nm, was zu einem RA -Produkt von einigen $\text{k}\Omega\mu\text{m}^2$ in deren Probengeometrie führt. Die Herstellung von homogenen und extrem dünnen Tunnelbarrieren auf der hydrophoben Graphenoberfläche stellt daher eine erhebliche Herausforderung dar. Bei diesen dünnen Schichten unter einem Nanometer wird auf Graphen oft ein sogenanntes Volmer-Weber-Wachstum (Inselbildung) beobachtet [131]. Aufgrund der niedrigen Bindungsenergie adsorbierter Teilchen auf Graphen kommt es zu einer großen Oberflächendiffusion, die zu einer Wanderung der Teilchen und letztendlich zu einer Klumpenbildung von AlO_x -Clustern mit Dicken von einigen Nanometern führt. Dieses Verhalten wurde auch von uns durch AFM (**a**tomic **f**orce **m**icroscopy³⁶)-Aufnahmen, wie in Abbildung 7.5 gezeigt, bestätigt. Diese Isolatorschicht ist also keineswegs homogen und geschlossen. Man bekommt einen transparenten Kontakt, bei dem der Strom durch die Löcher zwischen den AlO_x -Inseln fließen kann. Die Spinpolarisation der Elektronen wird also bereits *vor* der Injektion ins Graphen zerstört.

In den Publikationen von Prof. van Wees wie in [96,97] wurden dennoch erfolgreich Spins injiziert, da hier die Substratchips mit flüssigem Stickstoff (N_2) vorgekühlt wurden. Mit dieser Methode konnte die hinderliche Oberflächendiffusion reduziert werden, die TB konnte somit homogener ans Graphen anwachsen. Trotzdem können aber auch bei den so hergestellten Isolatorschichten sogenannte „Pinholes“ nicht ausgeschlossen werden, die zu elektrischen Kurzschlüssen zwischen der ferromagnetischen Elektrode und dem Graphen (vgl. Abb. 7.6(c)) führen können. Der gesamte Strom wird in diesem Fall nicht mehr allein durch tunnelnde Elektronen getragen. Er setzt sich dann aus einer Parallelschaltung von niederohmigen transparenten und hochohmigen tunnelnden Kontaktbereichen zusammen.

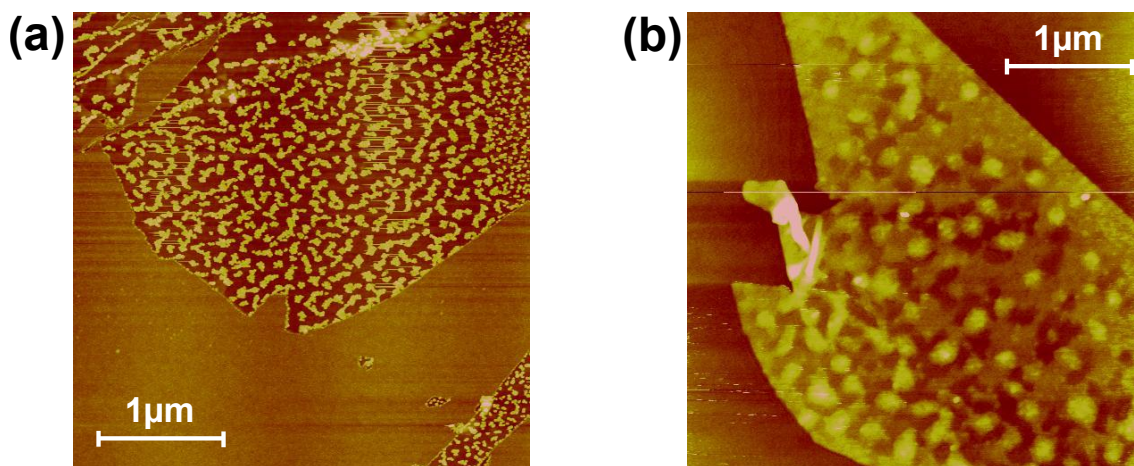
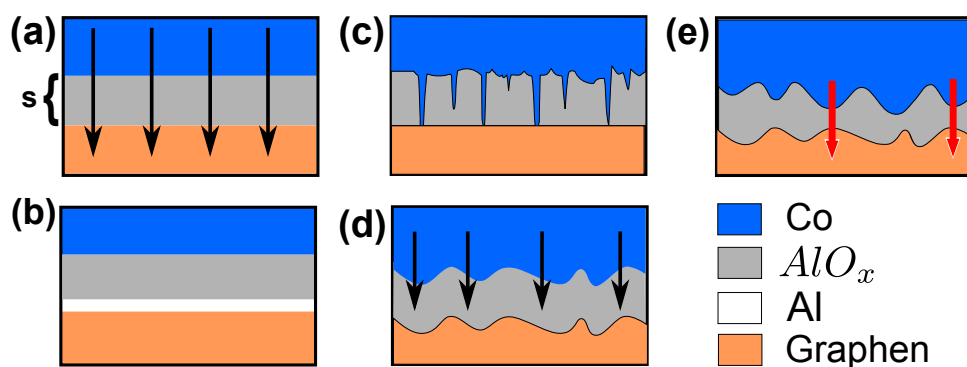


Abbildung 7.5:

(a) AFM-Aufnahmen von Graphen mit thermisch aufgedampftem Al und anschließender Oxidation. Man kann klar eine Inselbildung von AlO_x -Clustern erkennen. (b) Analoges Fall von Graphen mit gesputtertem Al. Aus [7,132].

³⁶im Deutschen: Rasterkraftmikroskop

**Abbildung 7.6:**

(a) Ideale, absolut homogene TB mit homogenem Tunnelstrom. (b) Barriere mit nur teilweise durchoxidiertem Aluminium auf Graphen. (c) Tunnelbarriere mit metallischen Pinholes. (d) Raue Isolatorschicht mit homogener Dicke s und somit auch homogenem Tunnelstrom. (e) Raue Isolatorschicht mit inhomogener Dicke. Hier bilden sich isolierende Pinholes, der Strom fließt folglich hauptsächlich durch die Hotspots zu Graphen. Aus [7].

Weitere Probleme ergeben sich zusätzlich aus der Rauigkeit des Graphens, da sie auch zu Inhomogenitäten in den Dicken der Barrieren führen kann. Diese können auch dann auftreten, wenn die Isolatorschicht durch Akzeptanz einer relativ dicken TB komplett geschlossen wird (vgl. Abb. 7.6(e)). Da die Tunnelwahrscheinlichkeit exponentiell von der Dicke der Barriere abhängt, fließt in diesem Fall der meiste Tunnelstrom durch die effektiv dünneren Bereiche (Hotspots oder auch isolierende Pinholes genannt). Hier können große Stromdichten (durch rote Pfeile gekennzeichnet) auftreten, die die TB instabil und letztendlich frühzeitig zerstören können. Ist die AlO_x -Schicht allerdings zu dick gewählt, dann wird nicht das ganze Aluminium durchoxidiert, sondern es bleibt eine metallische Restschicht übrig (vgl. Abb. 7.6(b)), die die Spinpolarisation der tunnelnden Elektronen zerstören kann.

Zusammenfassend kann man sagen, dass eine perfekt homogene TB mit wohldefinierter Dicke auf Graphen nur sehr schwierig zu realisieren ist. Man braucht komplexere Herstellungsmethoden, wie z. B. die Aufbringung einer sehr dünnen Titanoxidschicht ($s = 0,12 \text{ nm}$) mit anschließender MgO/Co -Deposition unter verschiedenen Winkeln [70] oder auch einer nicht-kovalenten Graphenoberflächenfunktionalisierung mit anschließender ALD (**a**tomic **l**ayer **d**eposition³⁷)-Prozessierung [133].

Da beide Methoden im Rahmen dieser Arbeit aus verschiedenen Gründen nicht möglich waren, wurden in [7] alternative Methoden untersucht. Dazu gehörten reaktives Sputtern (Sauerstoffplasma), normales Sputtern (Argonplasma) und thermisches Dampfen mit und ohne gekühlte Substrate bei anschließender Oxidation oder auch der ALD-Prozess [15, 134]. Diese Methode der atomlagen genauen Deposition von Al_2O_3 wäre eigentlich am besten geeignet, um dünne und zugleich homogene Tunnelbarrieren auf Graphen herzustellen. Allerdings nukleiert der Präkursor

³⁷im Deutschen: Atomlagenabscheidung

(TMA³⁸) bei einer reinen Graphenoberfläche überwiegend an Ecken und Defektstellen [135], was zu einem nicht kontinuierlichen Film aus Al_2O_3 bei Schichtdicken im Bereich eines Nanometers führt. Gründe hierfür sind der hydrophobe Charakter und die chemisch inerte Graphenoberfläche, die eine für den ALD-Prozess erforderliche homogene Benetzung mit OH-Gruppen verhindert. Um dieses Problem zu umgehen, müssen die Flocken durch Wasserdampf oder auch durch einen Seedlayer aus AlO_x -Inseln vorbehandelt werden. In der erwähnten Diplomarbeit [7] konnte durch AFM-Aufnahmen gezeigt werden, dass beide Methoden nicht zu der gewünschten geschlossenen Isolatorschicht bei einer Wachstumstemperatur von 100 °C geführt haben.

Im Allgemeinen kann man aus den weiteren Untersuchungen schließen, dass das Aufbringen von Al-Atomen durch normales Sputtern und thermisches Verdampfen keine guten Verfahren sind, da die TB stets in einer Tröpfchenbildung endete. Nur das reaktiv mit O_2 -Plasma gesputterte Al_2O_3 zeigte eine ähnliche Morphologie wie bei unbeschichtetem Graphen, was auf eine relativ homogene Schicht hindeutet. Allerdings hat die Methode des Sputterns ihre Nachteile, da die Struktur des Graphens durch diesen Prozess zerstört werden kann [136].

Das zentrale Ergebnis der verschiedenen Depositionsverfahren (Sputtern, Dampfen und ALD) war nun, dass die Methode des thermischen Al-Dampfens auf den mit flüssigen Stickstoff vorgekühlten Chip (mit einer Endtemperatur von ca. -140 °C) und anschließender Oxidation die homogenste TB formte (analog zu [96]). In Abbildung 7.7 sind AFM-Aufnahmen von Graphenflocken mit AlO_x gezeigt, das durch diesen gekühlten Prozess hergestellt worden ist. Die resultierende Tunnelbarriere ist

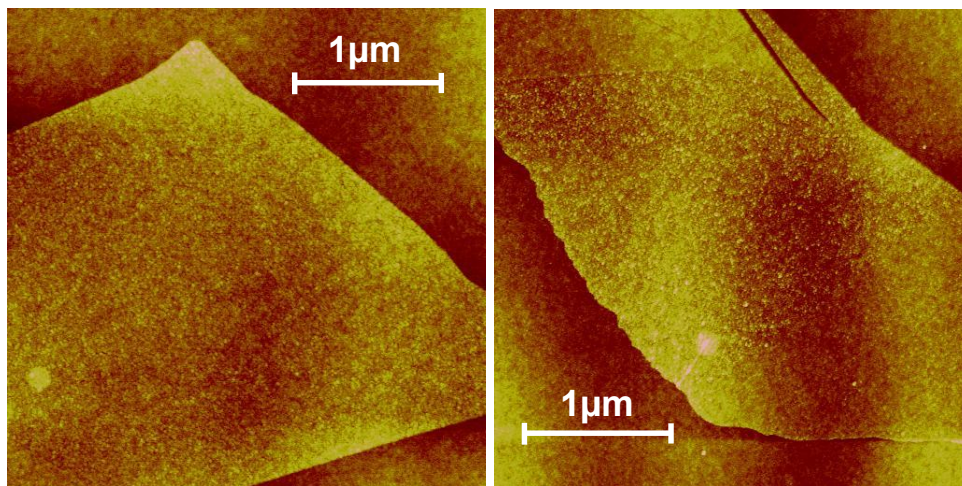


Abbildung 7.7:

Diese AFM-Aufnahme zeigt Graphen bedeckt mit einer ca. 1 nm dicken AlO_x -Schicht, die bei gekühltem Probenchip bedampft und anschließend bei einem Sauerstoffdruck von ca. 3×10^{-2} mbar oxidiert wurde. Aus [7].

³⁸Trimethylaluminium

im Gegensatz zu Abbildung 7.5 deutlich homogener und wird daher sehr ähnlich zu denen in Abbildung 7.6(c)-(e) sein (abhängig von der jeweiligen effektiven Dicke). Obwohl eine weitere Optimierung dieser Schichten im Rahmen der Dissertation noch nicht abgeschlossen war, konnten am Schluss meiner Arbeit immer häufiger stabile Spinsignale von einigen Ohm gemessen werden.

Im nächsten Unterkapitel 7.3 werden nun die ersten elektrischen Messungen der hergestellten Tunnelkreuze gezeigt, aus denen die Dicke s und die Barrierenhöhe Φ durch das Fitten nach dem Simmons-Modell extrahiert werden sollen.

7.3 Auswertung der Tunnelkreuze und Ethanol-Reinigungsschritt

Ein Ziel dieser Dissertation war, die Ausbeute an funktionierenden Spininjektionsproben zu erhöhen, um somit die Spintransportparameter in Graphen systematisch untersuchen zu können. Da dies mit transparenten Kontakten durch die erhöhte kontaktinduzierte Relaxation [70, 96] und infolgedessen oft nicht messbaren Spinsignalen aufgrund sehr kleiner Injektionseffizienzen kaum möglich war, wurden erste Experimente zur Herstellung dünner Isolatorschichten durchgeführt. Diese Schichten sollen als Tunnelbarrieren verwendet werden, um das conductivity mismatch Problem zu umgehen. Um erste Erfahrungen bei diesen TB zu sammeln, wurden, wie bereits erwähnt, einfache Tunnelkreuze mit einer Tunnelfläche von $A \sim 1 \mu\text{m}^2$ und vier Kontakten hergestellt (vgl. Abb. 7.1). Der Strom wird hier jeweils an zwei Kontakten injiziert. An den anderen beiden Kontakten wird dann der Spannungsabfall über die TB gemessen (Vierpunktmessung). Ziel war es, aus den gewonnenen IV -Kurven die Barrierenhöhe Φ und auch die Dicke s zu ermitteln. Zu diesem Zweck wurden die IV -Kurven mit der Formel (27) aus [71] nach dem Modell von Simmons gefittet und ausgewertet. Um zu testen, welche Depositionsmethode der TB das beste Ergebnis in Hinblick auf zukünftige Spininjektion in Graphen liefert, wurde das verwendete AlO_x mit den bereits angesprochenen Verfahren, wie z. B. Sputtern oder auch „gekühltes“ Dampfen, hergestellt.

Ein wichtiges Ergebnis dieser Untersuchungen war, dass das gesputterte Al mit anschließender Oxidation sehr hohe Tunnelwiderstände von einigen $\text{G}\Omega$ bei Spannungen im Bereich von 0,5 V lieferte. Die aus den Simmons-Fits extrahierten Größen für die TB ergaben für $\bar{\Phi}=1,9 \text{ eV}$ und für $s \approx 2 \text{ nm}$. Dies zeigt, dass die effektive Dicke im Vergleich zur nominell gesputterten Schicht von 1 nm Al ($\hat{=}$ 1,4 nm AlO_x) zu groß ist. Die Abhängigkeit des Tunnelstroms von der Temperatur ist zwar etwas stärker (ca. 50 % Abnahme von RT auf 180 K) als erwartet, in Verbindung mit der nichtlinearen IV -Kennlinie ist dies aber ein weiteres Indiz für quantenmechanisches Tunneln als dominierenden Transportmechanismus, denn metallische Pinholes würden zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen führen [7].

Da bereits bei den AFM-Aufnahmen in Abbildung 7.7 deutlich wurde, dass das mit dem gekühlten Verfahren (Al dampfen mit vorgekühltem Substrat) hergestellte AlO_x die beste Morphologie auf Graphen erzielte, wurden auch Tunnelkreuze mit genau dieser AlO_x -Schicht hergestellt und anschließend gemessen. Die über fünf Kurven gemittelte IV -Kennlinie ist in Abbildung 7.8 mit dem dazugehörigen Simmons-Fit dargestellt.

Aus diesem Fit konnten Werte für die Barrierenhöhe von $\Phi = 1,57 \text{ eV}$ und einer Dicke von $s = 1,22 \text{ nm}$ ermittelt werden. Bei niedrigen Spannungen führt diese TB auf Widerstände im Bereich von $\sim 400 \text{ k}\Omega$ bzw. um die $100 \text{ k}\Omega$ bei $0,5 \text{ V}$. Außerdem stimmen die aus dem Fit extrahierten Werte gut mit der erwarteten Dicke von $1,4 \text{ nm}$ überein. Dies zeigt, dass bei dieser Herstellungsmethode eine genauere Dickenbestimmung der Al-Schicht über einen INFICON-Controller möglich war und zeugt somit von einer besseren Qualität der Tunnelbarriere im Gegensatz zur gesputterten Form. Die Mittelung über mehrere IV -Kurven war nötig, da durch Permutation der Kontakte der Tunnelkreuze leicht unterschiedliche Kennlinien gemessen wurden. Gründe hierfür liegen aller Wahrscheinlichkeit nach in den Inhomogenitäten der deponierten Isolatorschicht. Auch Lackrückstände, die durch die Prozessierung entstanden sind, können dafür verantwortlich sein.

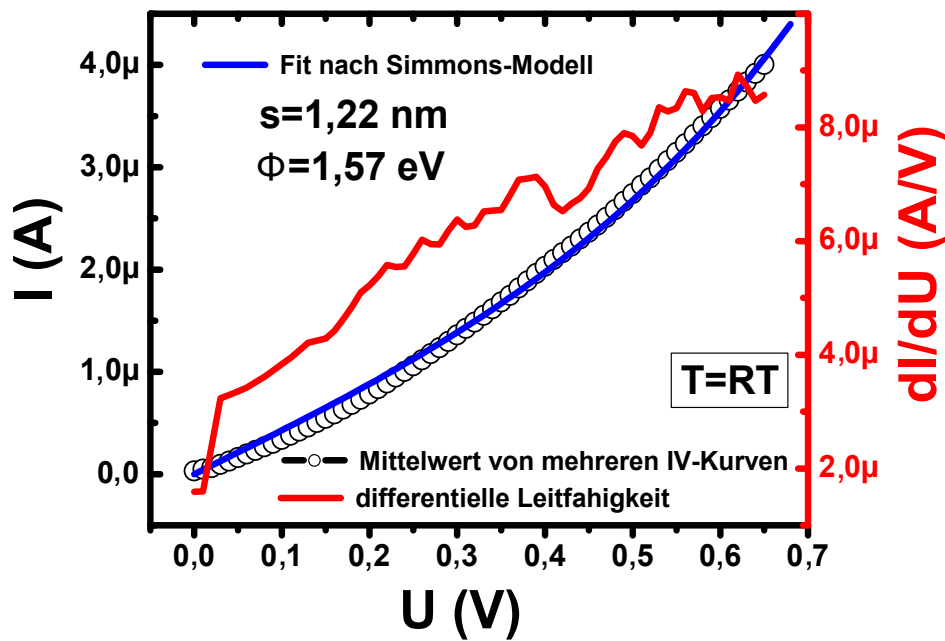


Abbildung 7.8:

IV-Kennlinie eines Tunnelkreuzes mit AlO_x (hergestellt mit gekühlter Methode) als TB mit dazugehörigem Simmons-Fit (blau) mit der extrahierten Barrierenhöhe Φ und Dicke s . Die rote Kurve ist die differentielle Leitfähigkeit. Nach [7].

In Kapitel 8 wird gezeigt, dass die Situation einer rauen Tunnelbarriere, insbesondere auf Graphen, noch weiter verschlechtert wird. Die Tunnelwiderstände können mit denen der metallischen Tunnelkreuze überhaupt nicht mehr verglichen werden. Sie sind hier um Größenordnungen höher, obwohl sowohl die Tunnelfläche A als auch die Dicke s der Isolatorschicht sehr ähnlich waren. Die Größe und auch die Unterschiede der Tunnelwiderstände einzelner FM/Graphen-Kontakte schwankten auch zeitlich sehr stark. Eine systematische Untersuchung des Spintransports war nicht möglich, da hierfür eine dauerhafte Spininjektion gewährleistet sein muss. Die auftretenden Spinsignale konnten leider immer wieder nur für kurze Zeit gemessen werden. Die Gründe sind aller Wahrscheinlichkeit nach auf die Qualität des Tunneloxids zurückzuführen. So war es keine Seltenheit, dass auf ein und derselben Probe zwischen verschiedenen Graphenflocken die Tunnelwiderstände stark variierten und wenig Stabilität zeigten. Nach Pop *et al.* [137] kann die angesprochene Instabilität der Tunnelbarriere durch Verunreinigungen mit Lackrückständen infolge des Lithographieprozesses verursacht werden.

In Abbildung 7.9(a) sind diese Lackreste deutlich um die Kobaltstreifen zu erkennen. Diese Arrays von Co-Streifen wurden zunächst mit dem REM auf die Standardchips mit einer 300 nm dicken SiO_2 -Schicht geschrieben. Danach wurde der Lack entwickelt, das Kobalt aufgedampft und schließlich der Lift-off Schritt durchgeführt. Das hierfür verwendete Lacksystem besteht aus zwei Lagen mit der Besonderheit, dass die erste PMMA-Schicht im Vergleich zur zweiten Schicht stark elektronenempfindlich ist. Diese verwendete Lackstruktur führt zu einem für die Prozessierung vorteilhaften großen Undercut. Der Nachteil besteht allerdings in einer erhöhten Dichte an Lackresten, die im Folgenden (analog zu [137]) durch einen zusätzlichen Reinigungs-

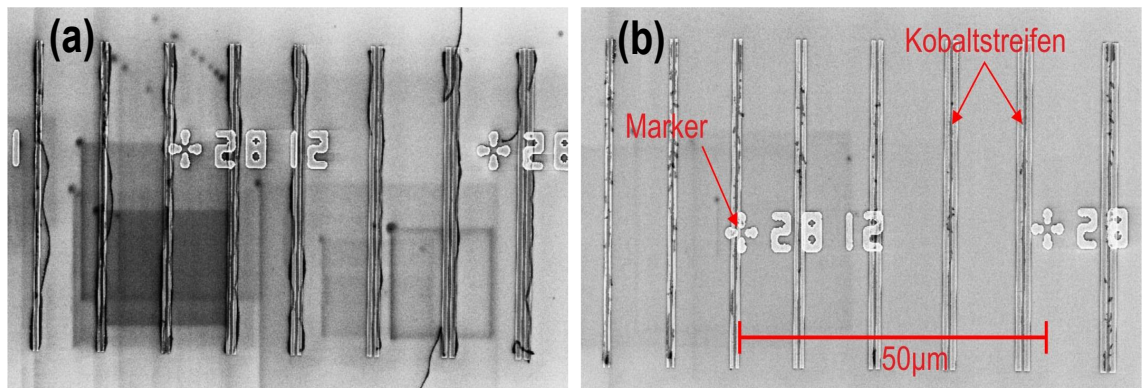


Abbildung 7.9:

Anordnung zweier identischer Arrays an Co-Streifen. **(a)** Hier wurde kein zusätzlicher Reinigungsschritt durchgeführt, die Verunreinigungen sind daher deutlich sichtbar. **(b)** Hier wurde nach dem Entwickeln ein zusätzlicher Reinigungsschritt in Ethanol/Propanol (1:3) für 60 s eingebaut. Rein optisch erkennt man sofort die Verbesserungen. Nach [8].

schritt direkt nach dem Entwickeln mit einem Gemisch aus MIBK³⁹/Propanol minimiert werden und somit zu stabileren Tunnelkontakten führen sollen. Dazu wurden die Proben nach dem Entwickeln in verschiedene Chemikalien für unterschiedliche Zeiten getaucht.

In Abbildung 7.9(b) sind Co-Streifen gezeigt, die mit einem zusätzlichen Reinigungsschritt nach dem Entwickeln in einer Ethanol/Propanol (1:3) Mischung für eine Minute behandelt wurden. Dieses Mischungsverhältnis lieferte zumindest optisch die besten Ergebnisse. Deswegen wurde dieser Schritt in die Standardprozessierung für Spininjektionsproben übernommen. Es zeigte sich bei den darauffolgenden Messungen, dass die Tunnelkontakte an Stabilität gewonnen haben, die Schwankungen wurden weniger und das elektrische Verhalten der TB wurde trotz der immer noch zu dicken Barrieren bzw. zu hohen Tunnelwiderständen reproduzierbarer. Es konnten immer wieder kurzzeitige in-plane Spinsignale gemessen werden, die allerdings fast immer von der erwarteten rechteckigen Form abwichen und deutlich kleiner als die doppelte Hanle-Amplitude waren (vgl. hierzu [8]). Dies ist wahrscheinlich einem schlechten Schaltverhalten der verwendeten Ferromagneten zuzuschreiben. Deswegen wird nun im nächsten Unterkapitel 7.4 sowohl das ferromagnetische Material als auch die Streifengeometrie mittels magnetischer Messungen genauer untersucht.

7.4 Magnetische Streifenanalyse

7.4.1 SQUID- und MOKE-Messungen

Ein sehr effizientes Werkzeug zur Bestimmung von extrem kleinen Magnetfeldern ist eine SQUID⁴⁰-Messung. Mit dieser Methode kann ein Ummagnetisierungsvorgang eines FM über die Streufelder gut aufgelöst werden. Trotz dieser sehr empfindlichen Messmethode benötigt man dennoch ein Ensemble an vielen identischen Streifen. Auf diese Weise kann der Betrag des Streufeldes erhöht werden, die ferromagnetische Hysteresse kann schließlich gut gemessen werden. Sie ist dann allerdings aufgrund der Vielzahl an Streifen etwas verbreitert [138].

In Abbildung 7.10 ist nun die gemessene ferromagnetische Hysteresekurve für das angesprochene Ensemble aus vielen Co-Streifen mit einer Breite von 500 nm und einer Länge von 50 μm gezeigt. Man kann deutlich ein klares Schalten bei ca. 50 mT im Gegensatz zu einer kontinuierlichen Referenzschicht (auch aus Kobalt) erkennen. Die SQUID-Messung bestätigt also, dass der Ummagnetisierungsvorgang unserer strukturierten Co-Streifen durch die magnetische Formanisotropie bestimmt wird und somit typisches ferromagnetisches Verhalten besitzt. Allerdings kann nur bedingt das Koerzitivfeld abgeschätzt werden, da alle Kurven, wie bereits erwähnt, verbreitert sind.

³⁹Methylisobutylketon

⁴⁰engl.: superconducting quantum interference device

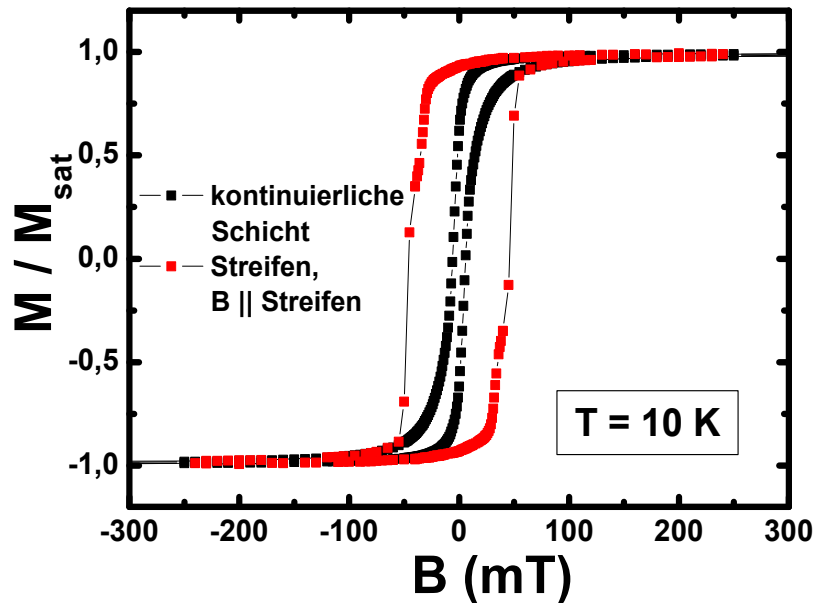


Abbildung 7.10:

SQUID-Messung von mehreren Kobaltstreifen bei $T = 10$ K (rot) und einer kontinuierlichen Co-Referenzschicht (schwarz). Bei den Streifen ist klar eine starke Formanisotropie zu erkennen. Nach [8].

Um nun Streifen mit verschiedenen Breiten bei unterschiedlichen Temperaturen vergleichen zu können, wurden zusätzlich MOKE-Messungen am Lehrstuhl Back an der Universität Regensburg durchgeführt. Um den Laser auf die Streifen fokussieren zu können, wurde ebenfalls eine Fläche aus vielen Streifen benötigt. Aus diesen MOKE-Messungen kann man nun unmittelbar erkennen, dass sich die Koerzitivfelder der verwendeten Co-Streifen mit unterschiedlichen Breiten von 300 nm bis 900 nm nur minimal bei Raumtemperatur unterscheiden (vgl. Abb. 7.11).

Diese ähnlichen Schaltfelder werden in Abbildung 7.12 noch deutlicher hervorgehoben. Hier ist der Umschaltvorgang zweier Co-Streifen in einem relativ kleinen Magnetfeldbereich dargestellt. Die hier verwendeten Breitenunterschiede sind im selben Bereich wie bei den Spintransportmessungen von BLG in Kapitel 8, bei denen das in-plane Spinsignal stets deutlich kleiner war als die doppelte Hanle-Amplitude. Betrachtet man in Abbildung 7.12 die blauen und schwarzen Pfeile, dann erkennt man sofort, dass eine perfekt antiparallele Stellung der Magnetisierung nicht erreicht wird. Mit diesen Streifen ist daher ein Spinsignal in einer nichtlokalen Geometrie nicht maximal.

Man kann nun sagen, dass bei diesen verwendeten Breiten der Ummagnetisierungsvorgang des einen Streifens bereits beginnt, obwohl der des zweiten Streifens noch nicht abgeschlossen ist. Der Beginn bzw. das Ende des jeweiligen Schaltvorgangs ist durch die roten Pfeile in Abbildung 7.12 gekennzeichnet.

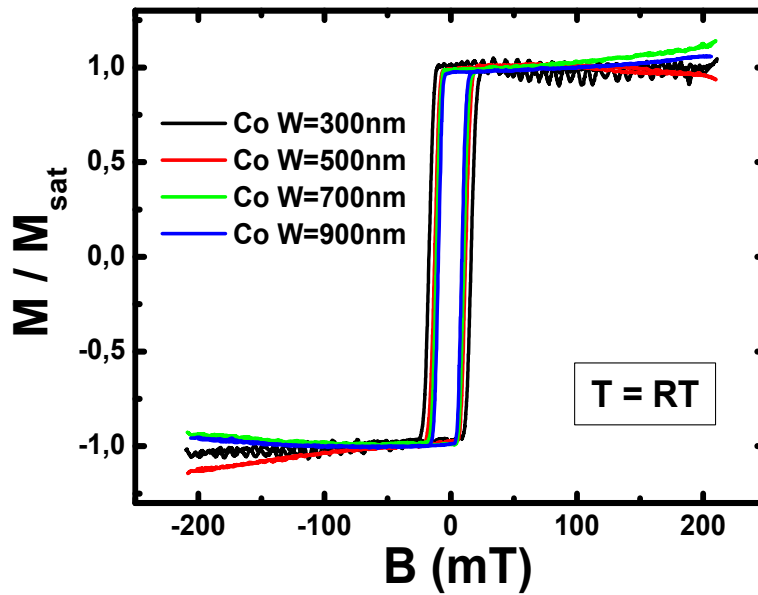


Abbildung 7.11:
MOKE-Messungen an einem Ensemble von Co-Streifen bei Raumtemperatur.
Die Schichtfelder liegen alle in einem ähnlichen Bereich. Nach [8]

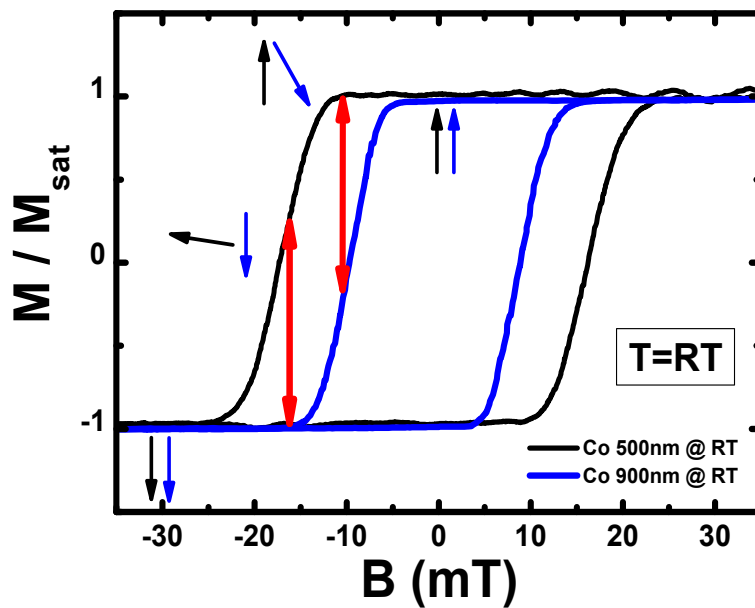


Abbildung 7.12:
MOKE-Messungen zweier Co-Streifen mit einer unterschiedlichen Breite von 500 nm und 900 nm . Aufgrund sehr ähnlicher Koerzitivfelder wird eine definierte antiparallele Stellung beider Streifen nicht erreicht. Mit diesen Elektroden kann kein maximales Spinsignal erreicht werden. Nach [8].

Die Schaltfelder aus den SQUID- und MOKE-Messungen sind zwar aufgrund der Mittelung über ein Ensemble vieler Kobaltstreifen etwas verbreitert, dennoch lassen sich die in Kapitel 8 gemessenen nichtlokalen Spinsignale zumindest qualitativ damit erklären, da die Breitenunterschiede der ferromagnetischen Streifen für die Spininjektionsexperimente vergleichbar sind. Die oft viel zu kleinen und nichtrechteckigen Spinsignale, wie in Kapitel 8 bei der Auswertung zu Bilayer Graphen, sind also eine Folge ähnlicher Schaltfelder der verwendeten Ferromagneten.

Geht man nun zu tieferen Temperaturen über, dann wird die eben beschriebene Situation des gleichzeitigen Schaltens sogar noch verschlechtert. Die reduzierte thermische Aktivierungsenergie führt bei niedrigen Temperaturen dazu, dass der Ummagnetisierungsvorgang über einen größeren Magnetfeldbereich stattfindet [139]. Das maximal zu erwartende nichtlokale Spinsignal nimmt aus diesem Grund weiter ab. Dies ist durch die Länge der roten Pfeile in Abbildung 7.13 qualitativ gekennzeichnet. Genau dieser experimentelle Befund in den MOKE-Messungen wird in temperaturabhängigen Spintransportmessungen in BLG bestätigt (siehe Abb. 8.3). Hier wird das in-plane Spinsignal in nichtlokaler Geometrie mit abnehmender Temperatur im Vergleich zur Hanle-Amplitude immer kleiner.

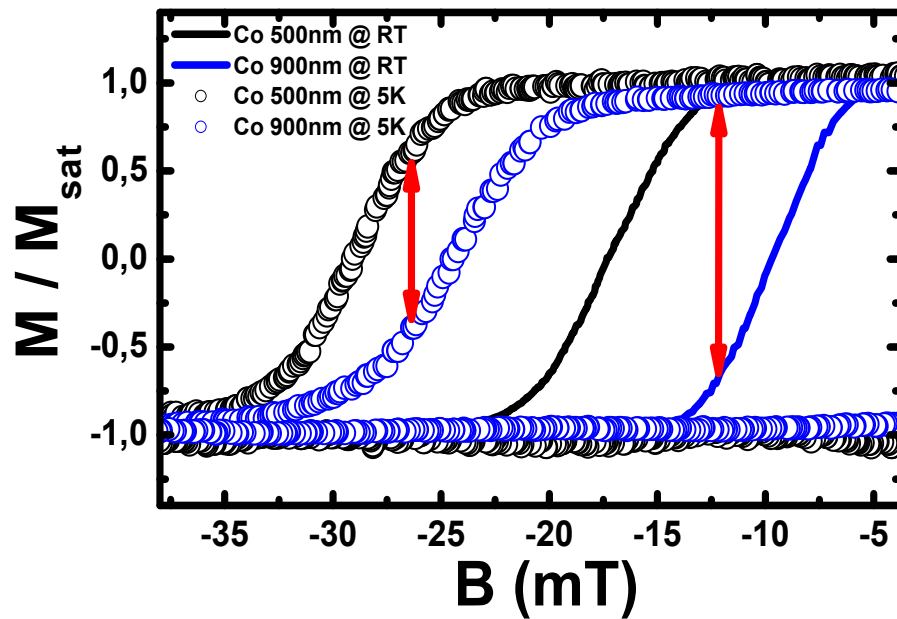


Abbildung 7.13:

MOKE-Messungen an zwei verschiedenen breiten Co-Streifen bei $T=RT$ und $T=5\text{ K}$. Die roten Pfeile kennzeichnen den größtmöglichen Unterschied der jeweiligen Magnetisierung. Dies entspricht dem maximal möglichen Spinsignal einer nichtlokalen in-plane Messung. Bei niedrigen Temperaturen nimmt der Unterschied noch weiter ab. Nach [8].

7.4.2 AMR-Messungen

Um nun einzelne Streifen bzw. deren Geometrie (insbesondere der Knicke) genauer untersuchen zu können, wurden zusätzlich AMR-Messungen durchgeführt. Es wird dabei ein Strom über die ferromagnetischen Streifen, inklusive der Zuleitungen, geschickt und der Spannungsabfall U_{2pt} in einer Zweipunktgeometrie in Abhängigkeit eines externen parallelen in-plane Magnetfeldes gemessen. Der Vorteil bei diesen Zweipunktmessungen liegt darin, dass der Einfluss von einem oder mehreren Knicken einzelner Streifen mit ferromagnetischen oder auch nichtmagnetischen Zuleitungen direkt untersucht werden kann. Im Anhang sind dazu die jeweiligen gemessenen Geometrien skizziert (vgl. Abb. A.5). Es werden im Folgenden exemplarische Messungen an verschiedenen Streifen gezeigt, die sich u. a. auch in ihren Dicken unterscheiden. Die gemessenen absoluten Widerstände $R = U_{2pt}/I$ in den einzelnen Messgraphen können daher verschieden sein. Dies ist aber für die weitere Diskussion nicht von Bedeutung. Sie bezieht sich vielmehr auf den jeweiligen Verlauf der Kurven.

Es zeigte sich zuallererst, dass die jeweiligen Zuleitungen keine große Rolle bei den Experimenten spielen und dass es nur minimale Unterschiede bei einem bzw. zwei Knicken gibt. Deshalb wird im Folgenden der Schwerpunkt bei der Auswertung nur auf die Form der einzelnen Streifen gelegt. Sie ist durch die blauen Balken in den folgenden Messungen gekennzeichnet. Neben Kobalt wurden dieselben Experimente auch an dem weichmagnetischen Material Permalloy (Py) durchgeführt. Hier sind die gemessenen Koerzitivfelder etwas geringer und das Schaltverhalten ist insgesamt auch als „schärfer“ zu klassifizieren. In den beiden Materialsystemen Co und Py wurden dennoch ähnliche Effekte beobachtet. Im weiteren Verlauf können daher beide Materialien gleichberechtigt herangezogen werden, um das Schaltverhalten zu charakterisieren.

In Abbildung 7.14(a) ist nun eine erste AMR-Messung an geknickten Co-Streifen mit verschiedenen Breiten von 300 nm und 1,2 μm gezeigt. Man kann sofort erkennen, dass die Schaltfelder beider Streifen fast identisch sind, obwohl die Unterschiede der Breiten relativ groß gewählt worden sind. Damit sind im Prinzip auch die vorangegangenen MOKE-Messungen noch einmal bestätigt.

Neben sehr ähnlichen Schaltfeldern ist die gemessene Kurve in Abbildung 7.14(a) zudem relativ komplex. Ausgehend von einem positiven Magnetfeld $B_x = +1$ T steigt der Widerstand mit abnehmendem Feld an, wird dann kurz nach dem Nulldurchgang maximal, bevor sich ein scharfes Minimum ausbildet. Dieser Verlauf lässt sich gut erklären, wenn man die Magnetisierungen in den Knicken und im länglicheren Streifenteil unabhängig voneinander betrachtet. Bei $B_x = +1$ T ist die Magnetisierung auch im Knickbereich, den sogenannten „Ärmeln“, parallel zur x -Richtung ausgerichtet, steht also senkrecht zum Strom. Nimmt das Magnetfeld weiter ab, so dreht sich aufgrund der Formanisotropie die Magnetisierung \vec{M} im abgeknickten Teil in die leichte magnetische Achse (y -Richtung) hinein. Jetzt ist der komplette Strom parallel zu \vec{M} und der Widerstand erreicht sein Maximum. Bei einem bestimmten negativen Magnetfeld schaltet die Magnetisierung im länglichen Teil um,

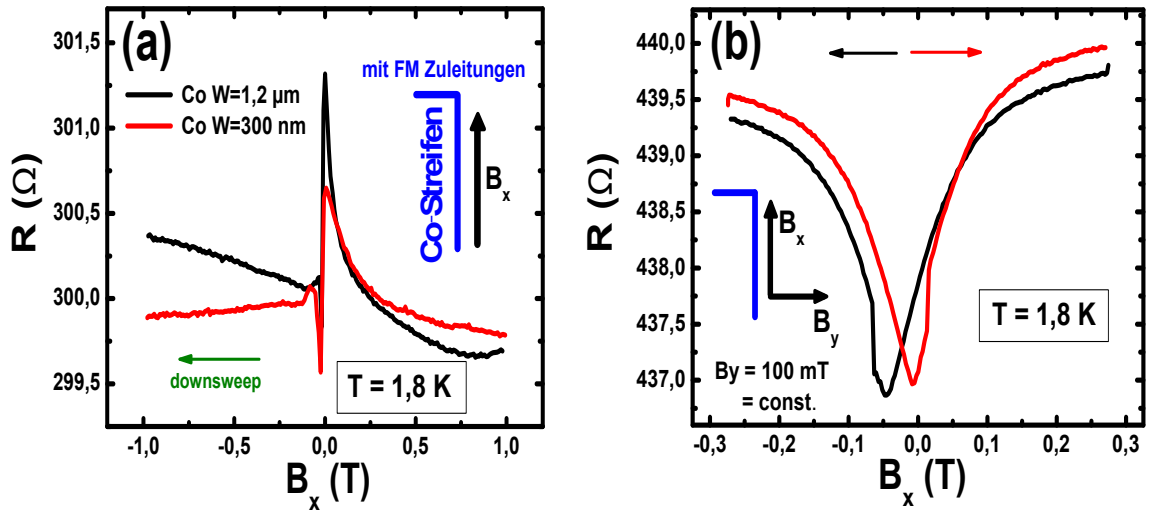


Abbildung 7.14:

(a) AMR-Messung an geknickten Co-Streifen mit einer Breite von 300 nm und 1,2 μm . Der Inset gibt schematisch die verwendete Geometrie der Streifen und die Richtung des angelegten Magnetfeldes an. Der komplizierte Verlauf kann durch die Stellung der Magnetisierung in den Knicken erklärt werden. (b) Durch ein konstantes, in y -Richtung angelegtes Magnetfeld kann die Magnetisierung in den Knicken ausgerichtet werden. Nach [8].

sie steht jetzt kurzzeitig senkrecht zum Strompfad, die Kurve bildet ein Minimum aus. Nimmt der Betrag des negativen Magnetfeldes weiter zu, so stellt sich die gleiche Situation wie bei positivem Feld ein. Beide Teilmagnetisierungen, in den Ärmeln und im länglichen Teil des Streifens, richten sich wieder parallel zu B_x aus. Erst durch ein zusätzliches Feld in y -Richtung kann die Magnetisierung der Ärmel festgehalten werden, es ergibt sich die in Abbildung 7.14(b) gemessene Kurve. Der Einfluss der Knicke ist also nicht von der Hand zu weisen. Das daraus resultierende relativ komplizierte Schaltverhalten in Verbindung von zu ähnlichen Streifenbreiten und die nicht homogene Tunnelbarriere sind die Hauptgründe, warum man lange Zeit keine sauberen Spinsignale messen konnte.

Aufgrund der zuvor gefundenen Ergebnisse liegt es nun nahe auch gerade ferromagnetische Streifen durch AMR-Messungen zu charakterisieren, in der Hoffnung, reproduzierbares und eindeutiges Schaltverhalten zu finden. In Abbildung 7.15 ist eine AMR-Messung zu sehen, bei der sowohl in die leichte magnetische Achse (x -Richtung) als auch in die schwere Achse (y -Richtung⁴¹) ein Magnetfeld bis zu einer Stärke von 300 mT angelegt wurde. Vergleicht man nun diese Messungen an Streifen mit Knicken (Abb. 7.14) mit denen an geraden Streifen ohne Knicke (Abb. 7.15), dann ergeben sich sofort klare Unterschiede. Bei den geraden Strukturen erhält man eine konstante Widerstandskurve mit angelegtem B_x -Feld ohne Maxima und Mi-

⁴¹Die Magnetisierung dreht sich hier nur langsam in die y -Richtung hinein, der Widerstand wird schließlich minimal, da bei einem großen Magnetfeld der Strom \vec{I} senkrecht zu \vec{M} steht.

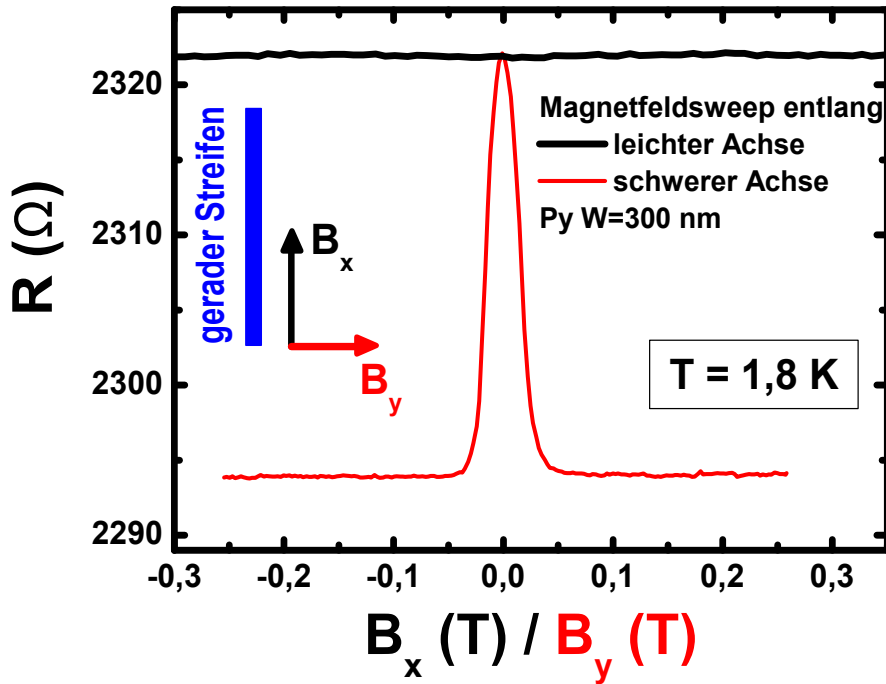


Abbildung 7.15:

AMR-Messung mit angelegten Magnetfeldern B_x parallel (leichte Achse) und B_y senkrecht (schwere Achse) zu einem Py-Streifen der Breite 300 nm und einer Dicke von 20 nm. Nach [8].

nima. Dies kann dadurch erklärt werden, dass sich der Ummagnetisierungsvorgang nur auf einer sehr kurzen Zeitskala abspielt, die hier bei diesen Messungen nicht aufgelöst werden kann.

Erst durch eine zusätzliche Magnetfeldkomponente entlang der schweren Magnetisierungsrichtung (vgl. Abb. 7.16(a)) kann der Schaltvorgang sichtbar gemacht werden, da nun die Winkel θ_1 *vor* und θ_2 *nach* dem Schalten unterschiedlich sind. In der Skizze in Abbildung 7.16(b) wird der Winkel und die Magnetisierung (θ_1, \vec{M}_1) *vor* bzw. (θ_2, \vec{M}_2) *nach* der Ummagnetisierung angegeben. Mit diesem Modell kann allerdings keine Aussage über das Vorzeichen von θ getroffen werden. Durch das zusätzlich angelegte Feld B_y wird aber die Stellung von \vec{M}_2 auf der linken Seite bevorzugt sein.

Der Winkel θ kann nun beispielsweise über einen in Abbildung 7.17 durchgeführten Kreissweep für denselben ferromagnetischen Streifen ermittelt werden. Hier wurde ein starkes Magnetfeld von 1 T angelegt und der Winkel ϕ in der xy -Ebene gesweept. Die Magnetisierung rotiert dabei in-plane mit dem Magnetfeld mit. Es bilden sich Maxima und Minima aus, die einer parallelen bzw. senkrechten Stellung von \vec{M} bezüglich des Stroms \vec{I} entsprechen. Löst man die entsprechende Fitfunktion⁴² nach $x = \theta$ auf, so erhält man schließlich den Winkel zwischen \vec{M} und \vec{I} .

⁴²Fitfunktion $\propto \sin^2(x)$ bzw. $\cos^2(x)$ (siehe [140]).

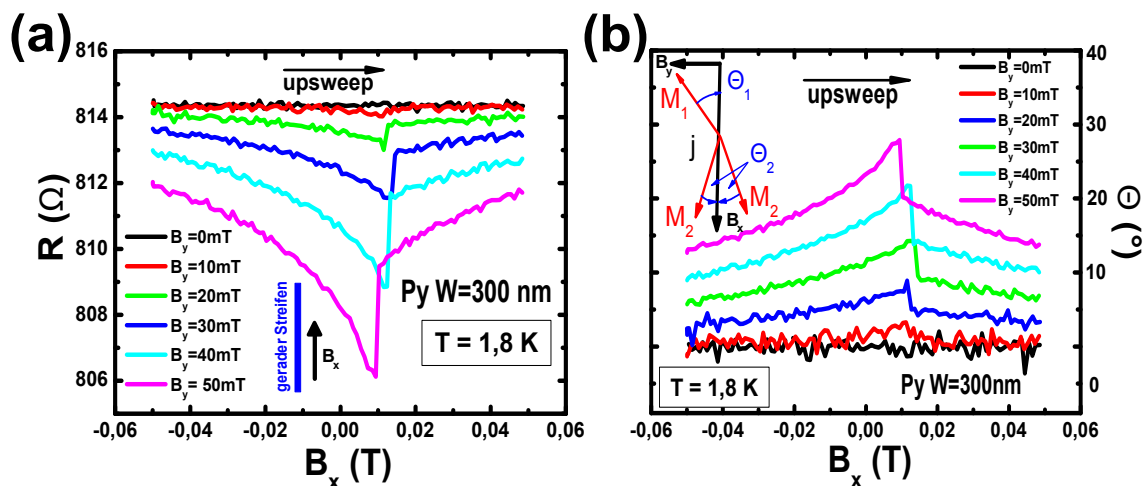


Abbildung 7.16:

(a) AMR-Messungen an geraden Py-Streifen ohne Knicke mit zusätzlicher immer größer werdender B_y -Komponente. (b) Winkelaufgelöste AMR-Messung, basierend auf einem Kreissweep in Abbildung 7.17. Nach [8].

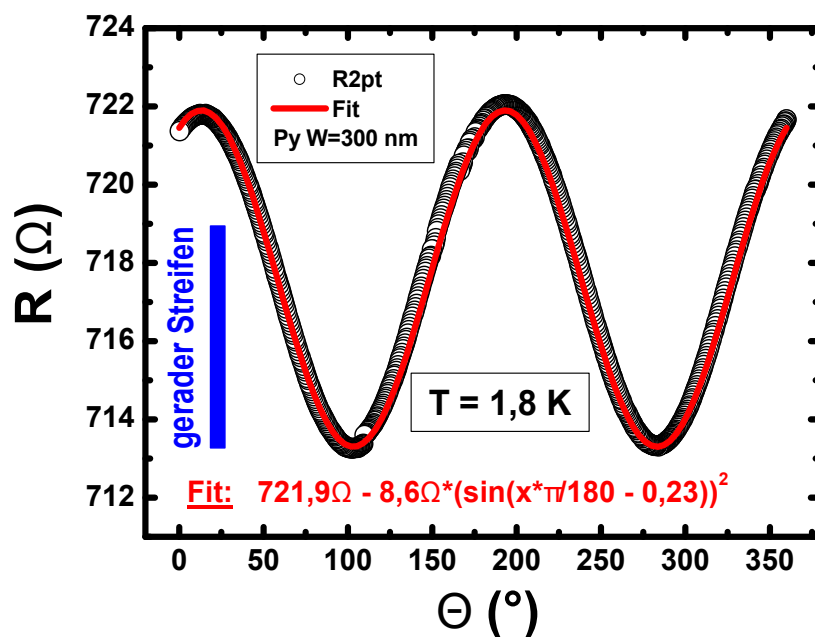


Abbildung 7.17:

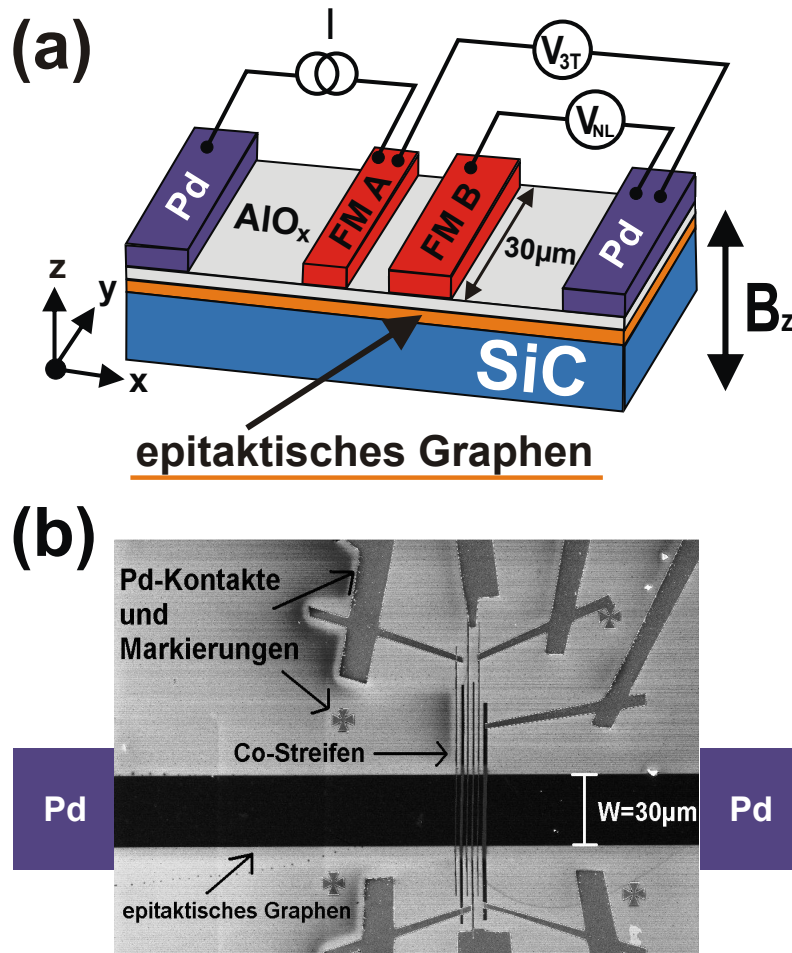
AMR-Kreissweep bei einem konstanten Magnetfeld von +1 T. Man erkennt klar das erwartete $\sin^2 x$ -Verhalten mit dem der Widerstand zwischen dem Maximum ($\vec{M} \parallel \vec{I}$) und dem Minimum ($\vec{M} \perp \vec{I}$) hin und her oszilliert. Die rote Kurve ist ein Fit mit der entsprechenden Formel mit $x = \theta$. Nach [8].

Genau mit dieser Methode wurden auch breitere Co- und Py-Streifen untersucht. Das Hauptergebnis dieser Untersuchungen war, dass bei den geraden Streifen deutliche Unterschiede bei den Koerzitivfeldern zu beobachten waren, im Gegensatz zu den geknickten Strukturen wie in Abbildung 7.14. Auf dieser wichtigen Erkenntnis basierend wurden schließlich zum Ende der Promotion nur noch Spininjektionsproben mit geraden Streifen mit relativ großen Breitenunterschieden in der Größenordnung $\sim 1 \mu\text{m}$ hergestellt. Die Ergebnisse hierzu an exfolierten SLG werden in Kapitel 9 genau diskutiert. Die angesprochenen großen Breitenunterschiede wurden allerdings nur bei exfoliertem Graphen verwendet und nicht bei den Experimenten an epitaktischem Graphen, dessen Prozessierung im Folgenden näher beschrieben wird. Der Grund lag daran, dass die magnetischen Untersuchungen mit den wichtigen Erkenntnissen erst danach durchgeführt worden sind.

7.5 Herstellung von Proben mit epitaktischem Graphen

Wie bereits in Kapitel 2 erwähnt, wurden auch Proben mit epitaktischem Graphen auf SiC [45, 46] hergestellt, die wir von Prof. Dr. Thomas Seyller von der Universität Erlangen (jetzt an der TU Chemnitz) bekommen haben. Die beiden Stücke mit einer 6H-SiC-Struktur wurden zunächst in jeweils vier gleich große $4 \times 4 \text{ mm}^2$ Chips an der Fachhochschule in Regensburg mit einer Diamantsäge geschnitten, um sie später in unsere Chipcarrier einkleben zu können. Ein Teil davon wurde für Prof. Dr. Sergey Ganichev von der Universität Regensburg weiterverarbeitet, der damit durch zirkular polarisierter Terahertzstrahlung bei senkrechtem Einfall Photoströme am Rand der Probe induzieren konnte [141]. Für diese Proben wurden insgesamt acht Pd-Kontakte direkt an den Rändern mit einer selbst hergestellten Kupferfolien-schattenmaske prozessiert. Durch diese Methode konnte eine PMMA-Belackung vermieden werden, die immer wieder Verunreinigungen des Graphens zur Folge hatte. Es wurde an diesen Proben auch Magnetotransport-Messungen durchgeführt, um die Ladungsträgerdichte n und Beweglichkeit μ zu ermitteln.

Der restliche Teil des epitaktischen Graphens konnte nun dafür genutzt werden, die Spintransporteigenschaften näher zu untersuchen. Da sich sowohl die Substrate bei epitaktischem Graphen (Bufferlayer und SiC) als auch die Herstellung im Vergleich zu exfolierten Graphenproben (SiO_2) stark unterscheiden, erhoffte man sich aus den Ergebnissen neue Erkenntnisse bezüglich der Spinrelaxationsmechanismen in Graphen zu erhalten. Die Abbildung 7.18 zeigt den hierfür verwendeten schematischen Aufbau dieser Strukturen mit den durchgeführten Messmethoden und zudem ein Bild von der fertigen Struktur, aufgenommen mit dem Rasterelektronenmikroskop in unserem Reinraum (für die ESL wurde das gleiche REM verwendet). Da der ganze Chip mit Graphen überzogen war, mussten zunächst einige Graphenstreifen durch einen negativ basierten ESL-Schritt definiert werden. Nach der Entwicklung und dem darauffolgendem Ätzschritt mit Sauerstoffplasma (30 mTorr O_2 , 50 W) wurde



der restliche Lack mit einem Lösungsmittel entfernt, sodass letztendlich Graphen mit einer Länge von $L = 750 \mu\text{m}$ und einer Breite von $W = 30 \mu\text{m}$ übrig blieb. Auf diese Graphenmesa wurde daraufhin eine ca. 1 nm dicke AlO_x -Schicht, mit der bereits beschriebenen Methode des thermischen Al-Dampfens bei gekühltem Substrat, aufgebracht. Diese Schicht mit Kontaktwiderständen $R_c \geq 2 \text{ k}\Omega$ lieferte hohe Spininjektionseffizienzen P und verringerte die kontaktinduzierte Spinrelaxation [96,104]. Die ferromagnetischen Elektroden (Co, 20 nm) mit Breiten von 200 nm (Kontakt A) und 500 nm (Kontakt B) und die nichtmagnetischen Palladium-Kontakte (Pd, 80 nm) wurden mit standardmäßiger ESL-Prozessierung mit positiven PMMA-Lack hergestellt. Der Abstand L zwischen den Streifen beträgt $2 \mu\text{m}$. Mit diesen Proben konnten nun sehr interessante Messungen durchgeführt werden. Vor allem der Einfluss eines zusätzlichen Temperschriffs bei 150°C nach den ersten Spinmessungen im Vakuum konnte dabei gut im Rahmen des in Kapitel 6 skizzierten *exchange-field* Modells erklärt werden. Aus der Temperaturabhängigkeit eines gemessenen erhöhten effektiven g -Faktors konnte schließlich auf induzierte magnetische Momente geschlossen werden. Die genaue Analyse ist in Kapitel 10 zu finden.

8 Auswertung und Diskussion der Messergebnisse zu BLG

In diesem Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse zur Spininjektion in BLG vorgestellt. Hier konnte eine Spinakkumulation sowohl mit transparenten Kontakten (ohne Tunnelbarriere) als auch über ferromagnetische Tunnelkontakte erreicht werden. Aus temperaturabhängigen Messungen kann man schließen, dass sich das Schaltverhalten der ferromagnetischen Injektor- und Detektorelektroden zu tiefen Temperaturen hin verschlechtert. Eine wohldefinierte parallele/antiparallele Stellung der ferromagnetischen Elektroden kann nicht erreicht werden, das Spinsignal in der in-plane Geometrie ist daher nicht maximal. Dieses Ergebnis kann qualitativ mit den magnetischen Untersuchungen im vorherigen Kapitel 7 erklärt werden.

8.1 Spintransport mit transparenten Kontakten

Zu Beginn dieser Dissertation wurde die Möglichkeit untersucht, eine Spindichte ohne jegliche Tunnelbarriere in verschiedene Graphenlagen zu injizieren (analog zu [143]). Zu diesem Zweck wurden viele Proben hergestellt, bei denen die ferromagnetischen Elektroden (mindestens eine davon) aufgrund der vereinfachten Pd-Kontaktierung mit Knicken versehen wurden (vgl. Abb. A.1 im Anhang). Bei diesen Proben konnte man allerdings nur bei einer Bilayer-Flocke Spinsignale messen, die nun im Folgenden genauer diskutiert wird.

In Abbildung 8.1 kann man deutlich die beiden Schaltpeaks einer nichtlokalen in-plane Messung für die jeweilige antiparallele Stellung der ferromagnetischen Injektor- und Detektorelektroden erkennen, wobei hier der Downsweep nicht so stark ausgeprägt ist im Vergleich zum Upsweep. Obwohl die genauen Gründe hierfür unklar sind, kann man sagen, dass auch das Schaltverhalten (neben der Injektionseffizienz) der einzelnen Streifen die gemessenen Spinsignale beeinflusst und somit eine wichtige Rolle bei der elektrischen Spininjektion spielt.

Legt man an diese Probe, senkrecht zur Graphenebene, ein externes Magnetfeld B_z an, dann beginnen die injizierten Spins um dieses Feld mit der Larmorfrequenz ω_L zu präzedieren. Man misst in diesem Fall die in Kapitel 5 beschriebenen Hanle-Kurven. Abbildung 8.2 zeigt die direkt gemessenen Hanle-Daten und auch die Kurven, bei denen ein linearer Hintergrund abgezogen wurde. Diese Kurven wurden nun zum Fitten mit Gleichung (5.10) verwendet.

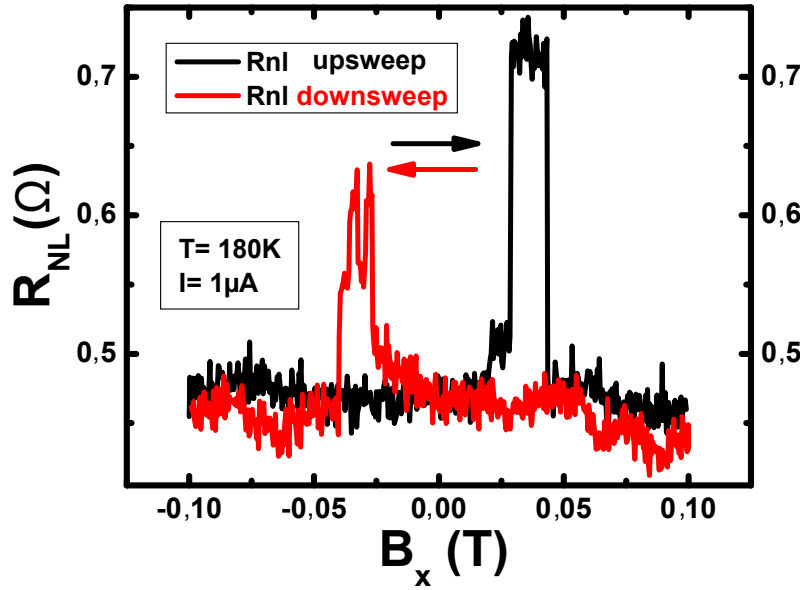


Abbildung 8.1:

In-plane Spinventilmessung mit transparenten ferromagnetischen Kontakten für BLG mit einem Injektorstrom von $1 \mu\text{A}$. Die antiparallele Stellung der ferromagnetischen Streifen ist deutlich am erhöhten Widerstand zu erkennen. Des Weiteren sind die Messungen aufgrund eines positiven Offsets verschoben.

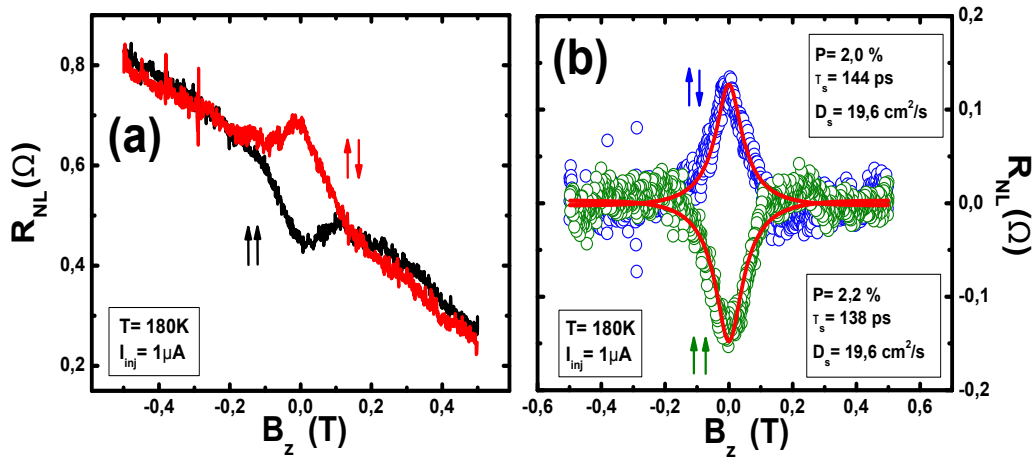


Abbildung 8.2:

(a) Hanle-Messung mit Hintergrund in der parallelen (schwarz) und antiparallelen (rot) Ausgangsstellung der ferromagnetischen Streifen. (b) Hanle-Kurven (Hintergrund abgezogen) mit P (grün) und AP (blau) Stellung der Ferromagneten und jeweiligem Fit mit den extrahierten Parametern P , τ_s und D_s . Die Spinrelaxationslänge ist: $L_s = \sqrt{D_s \tau_s} = 581 \text{ nm}$.

Aus den Fits kann man schließlich die charakteristischen Spintransportparameter wie Spinrelaxationszeit τ_s , Spininjektionseffizienz P und Spindiffusionskonstante D_s extrahieren.

Da diese Parameter nicht unabhängig voneinander sind, kann man entweder L_s oder D_s (über D_c) festsetzen, um so die Anzahl freier Fitparameter einzuschränken. Da man bei dieser Probe allerdings nur zwei ferromagnetische Elektroden hat, konnte L_s nicht aus einem exponentiellen Abfall des Spinsignals nach Gleichung (5.6) bestimmt werden. Es wurde daher alternativ die Ladungsdiffusionskonstante D_c aus gateabhängigen Transport-Messungen ermittelt.

Aus diesen Gatemessungen konnte man für diese p-dotierte Bilayer-Probe einen Schichtwiderstand von $R_{\square}=7240 \Omega$ bei $V_g = 0 \text{ V}$ und $T = 180 \text{ K}$ finden, außerdem eine Ladungsträgerdichte von $n = 1,58 \times 10^{12} \text{ 1/cm}^2$ und eine relativ geringe Beweglichkeit von $\mu = 158 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Die Beweglichkeit μ wurde hier aus einem linearen Fit der Gatekurve ermittelt, die allerdings nur in einer Zweipunktgeometrie gemessen wurde (vgl. Inset in Abb. 8.4). Der Gesamtwiderstand in dieser Zweipunktanordnung setzt sich zusammen aus einer Reihenschaltung der jeweiligen Kontaktwiderstände von Pd/BLG und Co/BLG, der Pd-Zuleitungen inklusive der Co-Streifen und schließlich des Graphens selbst. Der Kontaktwiderstand R_c von Co/Graphen wurde dabei in einer sogenannten Dreipunktmessung bestimmt. Mit dieser Methode können die Einflüsse des Graphens und der Ferromagneten ausgeschlossen werden. Man detektiert also ausschließlich den Spannungsabfall über den FM/Graphen-Kontakt und man erhält schließlich einen Widerstand von $R_c = 450 \Omega$. Für die genaue Bestimmung der Beweglichkeit müsste man allerdings die Steigung in einer Vierpunktmessung ermitteln (vgl. Inset in Abb. 8.6), in der man üblicherweise auch den Schichtwiderstand R_{\square} bestimmt.

Mit diesen Werten für n und R_{\square} lässt sich nun eine Ladungsdiffusionskonstante von $D_c^{BLG} = 19,6 \text{ cm}^2/\text{s}$ mit der Formel (2.13) aus Kapitel 2 für BLG berechnen. Wie in [39] und [113] gezeigt, sind Ladungs- und Spindiffusionskonstante nicht nur in SLG gleich, sondern auch in BLG. Beim numerischen Fitten nach Gleichung (5.10) der Hanle-Kurven wird daher $D_s = D_c^{BLG}$ gesetzt. Auf diese Weise kann man P und τ_s unabhängig voneinander bestimmen. Die extrahierten Werte sind daher physikalisch vernünftig. Man erhält ein Spinsignal in der Größenordnung $\sim 100 \text{ m}\Omega$ und eine Injektionseffizienz P mit rund 2 %, die wie erwartet im Fall transparenter Kontakte sehr gering ist.

Da die Formel (2.13) unter der Annahme einer verschwindenden Bandlücke hergeleitet wurde, müsste man streng genommen die Diffusionskonstante D_c^{BLG} über die Einstein-Relation $\sigma = e^2 g(E_F) D_c^{BLG}$ berechnen. Mit dieser Methode kann dann eine mögliche Bandlücke in BLG [35] über die dazugehörige Zustandsdichte $g(E_F)$ an der Fermienergie E_F mitberücksichtigt werden. In der vorliegenden Auswertung konnte die Zustandsdichte aber nicht bestimmt werden, da aufgrund eines fehlenden Topgates die Bandlücke nicht ermittelt werden konnte. Die exakten Werte für diese Bilayer-Flocke können somit leicht unterschiedlich sein, werden aber sicherlich in derselben Größenordnung liegen.

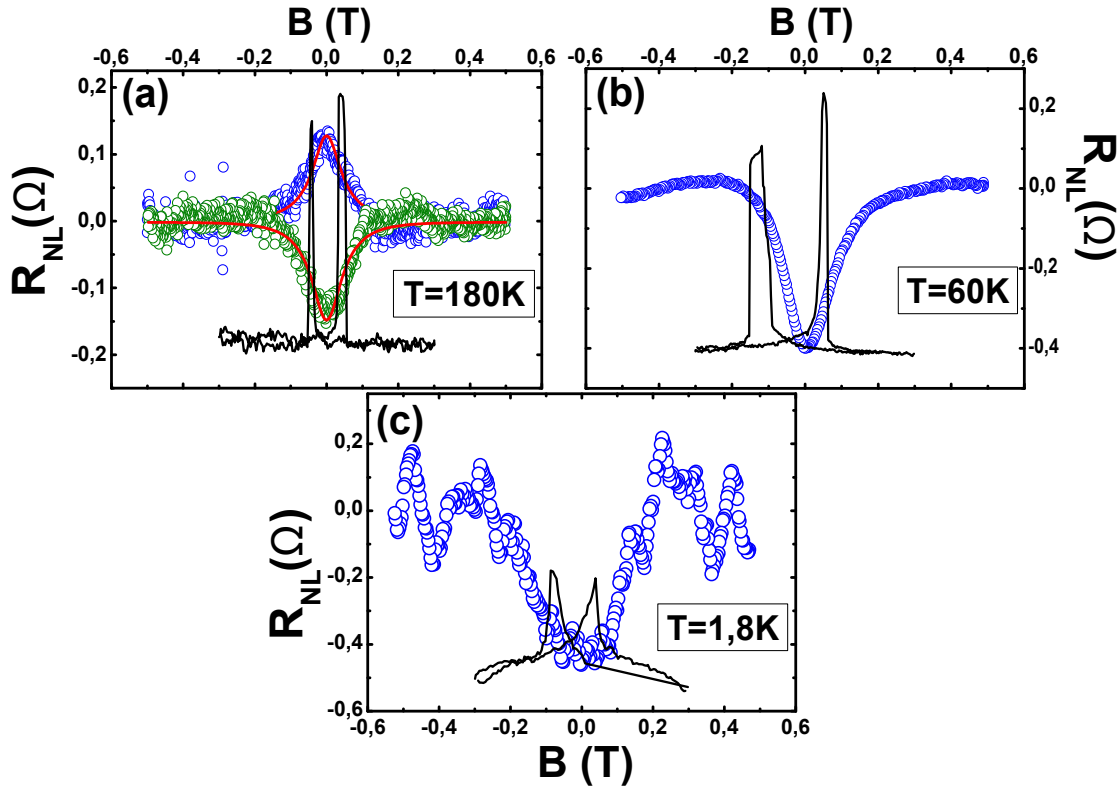


Abbildung 8.3:

(a),(b),(c) Hanle-Messungen mit den dazugehörigen in-plane Schaltsignalen (schwarz) bei verschiedenen Temperaturen. ΔR_{NL} wird mit abnehmender Temperatur immer kleiner im Vergleich zur Hanle-Amplitude. Eine optimale P/AP Ausrichtung der Ferromagneten ist nicht mehr gegeben.

Außerdem wurden bei dieser Probe temperaturabhängige Messungen durchgeführt (vgl. Abb. 8.3), aus denen hervorgeht, dass das Spinsignal mit abnehmender Temperatur im Vergleich zur Hanle-Amplitude bei $B_z = 0$ T immer kleiner wird. Da die ferromagnetischen Streifen bei der Hanle-Messung zunächst in einem Feld von $B_{||} = 1$ T aufmagnetisiert worden sind, kann man davon ausgehen, dass die Co-Elektroden exakt parallel zueinander ausgerichtet sind. Die doppelte Hanle-Amplitude entspricht dann dem maximal möglichen in-plane Spinsignal. Dies kann nur durch eine ideale P/AP Stellung der Ferromagneten erreicht werden. Ein kleiner werdendes in-plane Schaltsignal kann somit auf ein „schlechteres“ Schaltverhalten bzw. auf eine nicht optimale antiparallele Stellung der ferromagnetischen Elektroden, insbesondere bei tiefen Temperaturen, zurückgeführt werden.

Diese Problematik wurde bereits in Kapitel 7.4 näher erläutert. Durch eine detaillierte Analyse, u. a. von AMR-Messungen an den ferromagnetischen Streifen mit gleicher Knickgeometrie und vergleichbaren Breiten, wie hier bei den Spininjektionsproben, konnte gezeigt werden, dass das Schaltverhalten genau durch diese Knicke stark beeinflusst wird. Im Rahmen dieser Messungen können folglich die re-

lativ kleinen und nichtrechteckigen in-plane Spinsignale durch eine nicht optimale antiparallele Ausrichtung der Ferromagneten erklärt werden. Der Schaltvorgang des zweiten FM beginnt bereits, obwohl die Ummagnetisierung des ersten FM noch nicht abgeschlossen ist. Der Winkel beider Magnetisierungen relativ zueinander ist daher kleiner als 180° , das Spinsignal ist also kleiner als erwartet (vgl. [8]).

8.2 Spintransport mit Tunnelkontakten

Da man mit transparenten Kontakten, wenn überhaupt, nur sehr kleine Spinsignale messen kann, wurden auch Spintransportexperimente in Graphen mit Tunnelbarrieren durchgeführt. Aufgrund der guten Ergebnisse der gekühlt hergestellten AlO_x -Schicht sowohl in der Rauigkeit bei den AFM-Bildern als auch in den elektrischen Eigenschaften (niederohmige Tunnelwiderstände), wurden erstmals auch Tunnelkontakte auf Graphen genau mit dieser Methode hergestellt. Die folgenden Ausführungen beziehen sich hier auf BLG mit einer nominellen AlO_x -Dicke d von ca. 1,4 nm. Die Co-Streifen haben dabei einen Abstand von $L = 500$ nm zueinander und zeichnen sich außerdem durch Knicke an den Enden aus (vgl. Probengeometrie A). Bevor einer ersten nichtlokalen Spininjektionsmessung, wurde diese Probe zunächst auf ihre Kontaktqualität bei einer Temperatur von $T = 200$ K untersucht. Eine Zweipunktmessung über die (ohmschen) Goldkontakte und über das gesamte Graphen lieferte Widerstände unter 100 k Ω . Über die TB hingegen zeigten die IV -Kennlinien zwar nichtlinearen Charakter aber auch unerwartet hohe Widerstände im Bereich von einigen 10 G Ω bei Spannungen um 0,5 V (siehe Abb. 8.4).

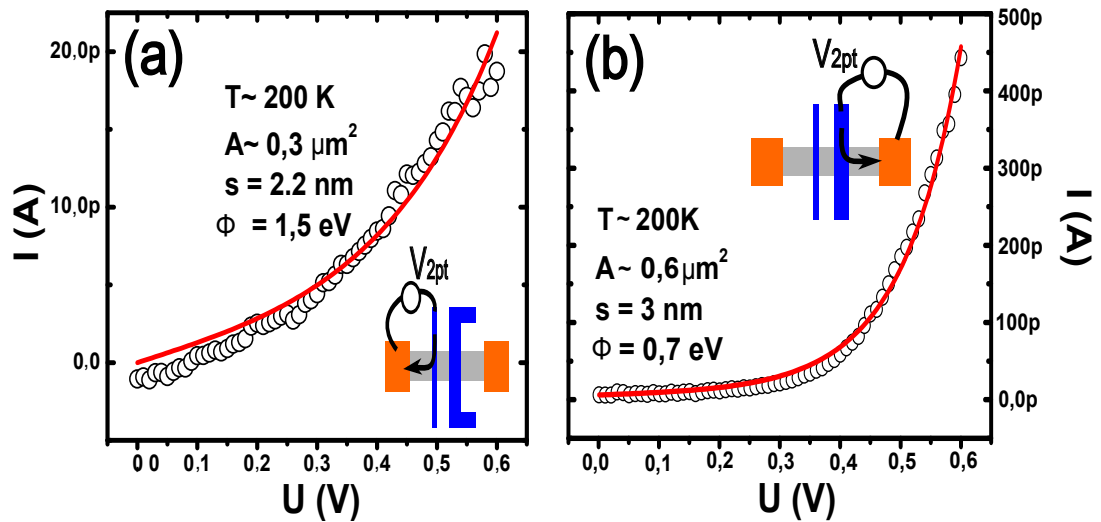


Abbildung 8.4:

- (a) IV -Kurve für den dünnen Co-Streifen (300 nm) und dazugehörigem Simmons-Fit. Der Inset zeigt schematisch die Zweipunktmessanordnung an.
 (b) IV -Kurve für den dicken Co-Streifen (600 nm) mit Fit. Nach [7].

Obwohl die zu durchtunnelnde Fläche A etwas kleiner als bei den Tunnelkreuzen in Kapitel 7 ist, kann ein derart hoher Anstieg im Widerstand nur durch ein unterschiedliches Wachstum von AlO_x auf Graphenoberflächen erklärt werden. Aber auch Lackreste, die durch die Prozessierung entstanden sind und sich eventuell stärker ans Graphen binden als an Metalle, können zu einem zusätzlichen Widerstand führen. Zudem zeigen auch die Simmons-Fits in Abbildung 8.4(a),(b) inkonsistente Werte im Vergleich zu den vorangegangenen Tunnelkreuzen und unterstützen die Annahme, dass die TB aus bisher unbekannten Gründen bei Graphen dicker als bei den Tunnelkreuzen ist.

Dennoch wurden an dieser Probe Transportmessungen durchgeführt. Es zeigte sich, dass alle Kontaktwiderstände reduziert werden konnten, sobald ein Strom in der Größenordnung $\sim 1 \mu\text{A}$ und mehr darüber floss. Bei einem Injektorstrom von $10 \mu\text{A}$ zeigten die Tunnelbarrieren nur noch Widerstände von $300 \text{ k}\Omega$ bzw. $5 \text{ M}\Omega$ bei $0,6 \text{ V}$. Da auch das Hintergrundrauschen deutlich verringert wurde ($\sim 5 \Omega$), konnten von da an die ersten Spinsignale in nichtlokaler Geometrie bei $T = 1,5 \text{ K}$ gemessen werden.

Die Reproduzierbarkeit dieser Signale war allerdings nicht gegeben (siehe [7]). Erst bei einer Dauerbelastung mit Strömen über $25 \mu\text{A}$ konnten die Tunnelwiderstände auf Werte im Bereich von $100 \text{ k}\Omega$ getrimmt werden. Die Tunnelbarrieren wurden also durch die hohen Stromdichten soweit penetriert, dass die Kontakte immer transparenter wurden ohne jedoch die Tunneleigenschaften komplett zu verlieren. Genau diese Problematik einer zu dicken TB (und somit sehr hohen Tunnelwiderständen) war der Grund, dass die Detektion von nichtlokalen Spinsignalen wegen eines enorm hohen Hintergrundrauschens meist unmöglich war. Erst durch das sogenannte „current-annealing“⁴³ konnten die Widerstände auf Werte reduziert werden, die zum einen groß genug waren, Spins zu injizieren und zum anderen klein genug, um einen Spinstrom elektrisch detektieren zu können. Bei einem Injektorstrom von $-50 \mu\text{A}$ zeigten die IV -Kurven immer noch nichtlinearen Charakter (Tunnelregime) und es konnten die ersten Spinsignale ($\Delta R_{NL} \approx 12 \Omega$) über einen längeren Zeitraum hin gemessen werden (vgl. Abb. 8.5(a)). Die Signale treten zwar deutlich aus dem Hintergrundrauschen von einigen Ohm hervor, sind aber dennoch noch nicht optimal, da sie von der rechteckigen Struktur mit einem breiten Plateau stark abweichen.

Deswegen konnte auch keine antiparallele Magnetisierungskonfiguration der ferromagnetischen Streifen präpariert werden. Alle Hanle-Kurven sind daher in der parallelen Ausgangsstellung gemessen worden. Aus der magnetischen Analyse in Kapitel 7.4 geht hervor, dass die geringe Breite des antiparallelen Plateaus auf einen zu kleinen Unterschied der Injektor- und Detektorbreiten (300 nm und 600 nm) zurückzuführen ist. Auch die aus der doppelten Hanle-Amplitude (=Maximum des Spinsignals) errechnete Höhe des in-plane Schaltsignals wurde nicht erreicht (vgl. Abb. 8.5(b)). Dies ist wiederum ein Beleg dafür, dass das Schaltverhalten der Co-Streifen mit Knicke insbesondere bei niedrigen Temperaturen problematisch ist.

⁴³Belastung mit hohen Strömen

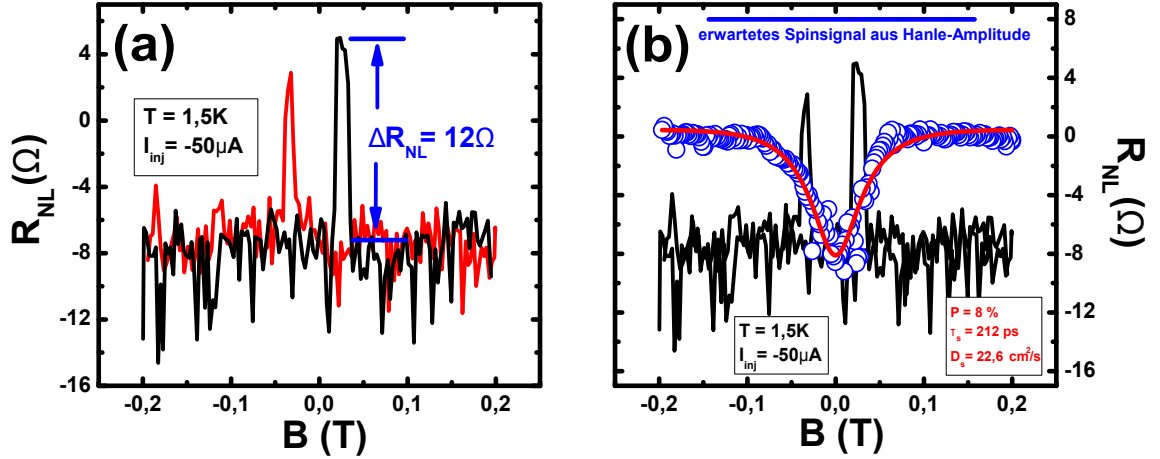


Abbildung 8.5:

(a) Typisches in-plane Spinsignal von ca. 12Ω gemessen in einer nichtlokalen Geometrie mit Tunnelkontakten. (b) Hanle-Signal mit dazugehörigem Fit (rot). Das in-plane Spinsignal ist im Vergleich zur Hanle-Amplitude zu klein. Es ergibt sich eine Spinrelaxationslänge von $L_s = 692 \text{ nm}$. Nach [7].

Das Spinsignal von $\Delta R_{NL} = 12 \Omega$ ist im Vergleich zu den transparenten Kontakten ($\sim 300 \text{ m}\Omega$) um einen Faktor 40 angestiegen, die Spininjektionseffizienz P hat sich vervierfacht von 2 % auf 8 % und die Spinrelaxationszeit τ_s erhöhte sich leicht auf über 200 ps. Mit einer Beweglichkeit von $2260 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (vgl. den linearen Fit in Abb. 8.6) ist τ_s damit absolut vergleichbar mit den Werten von Yang *et al.* [120] für BLG. Man kann also sagen, dass die theoretischen Erwartungen (vgl. Kapitel 5) einer Tunnelbarriere auch experimentell in dieser Dissertation nachgewiesen werden konnten.

Wie bereits in Kapitel 8.1 erwähnt, sollte man bei den Hanle-Fits entweder die Spinrelaxationslänge λ_G oder auch die Diffusionskonstante D festsetzen. Durch diese Methode erhält man physikalisch sinnvolle Werte für P und τ_s . Deswegen wurde an dieser Probe auch die Schichtleitfähigkeit $\sigma_{\square} = 1/R_{\square} = (R_{4pt} \frac{W}{L})^{-1}$ in Abhängigkeit der Gatespannung V_g in einer Vierpunktgeometrie gemessen (vgl. Abb. 8.6). Aus der Verschiebung des Minimums von $\sigma_{\square}(V_g)$ kann eine Ladungsträgerdichte von $n = 7,18 \cdot 10^{15} \text{ 1/m}^2$ bestimmt werden, die BLG-Flocke ist zudem bei $V_g = 0 \text{ V}$ aufgrund geladener Störstellen n-dotiert, der Schichtwiderstand beträgt $R_{\square} = 7910 \Omega$.

Mit der Leitfähigkeit σ_{\square} und der Ladungsträgerdichte n lässt sich nun analog zu den transparenten Kontakten eine Ladungsdiffusionskonstante von $D_c^{BLG} = 22,6 \text{ cm}^2/\text{s}$ mit der Formel (2.13) berechnen. Auch hier wurde eine verschwindende Bandlücke angenommen. Allerdings ist hier das Zustandekommen einer Bandlücke wahrscheinlicher, da die BLG-Flocke komplett mit AlO_x für die Tunnelkontakte bedeckt ist. Die oberste Graphenlage kann daher unterschiedlich im Vergleich zur untersten Lage dotiert sein. Das daraus resultierende intrinsische elektrische Feld kann eine Bandlücke erzeugen. Die Diffusionskonstante D_c^{BLG} müsste wieder über die Einstein-Relation mit Kenntnis der genauen Zustandsdichte $g(E_F)$ von BLG berechnet werden.

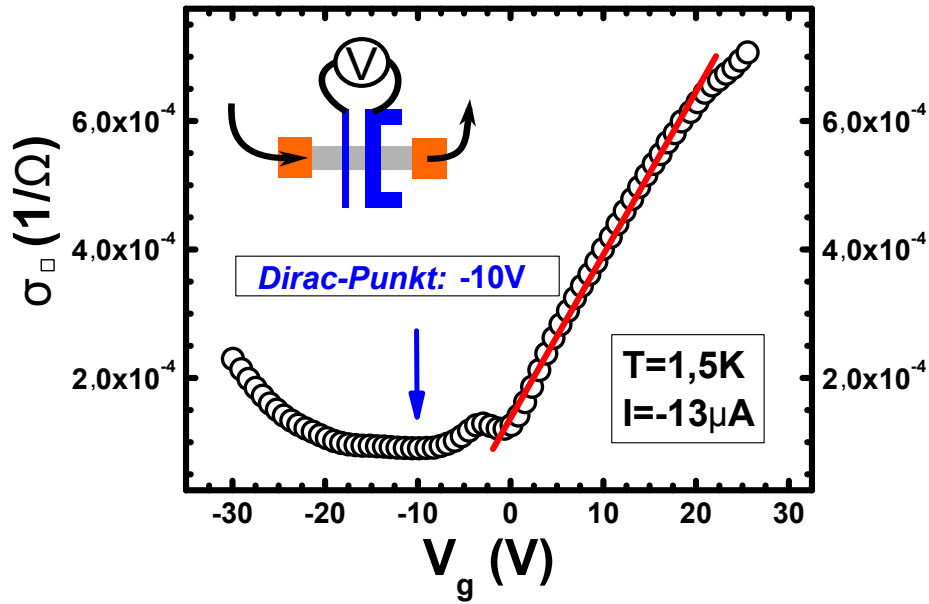


Abbildung 8.6:

Schichtleitfähigkeit aufgetragen gegen die Backgatespannung. In Rot ist der lineare Fit gezeigt, aus dessen Steigung eine Beweglichkeit von $\mu = 2260 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ errechnet wurde. Der Inset zeigt schematisch die Vierpunktmessgeometrie an. Die Asymmetrie der Kurve kann im Prinzip durch eine von den Elektroden verursachte Dotierung bzw. durch Inhomogenitäten der BLG-Flocke erklärt werden. Nach [7].

Deswegen wurde von Dr. Martin Gmitra aus der theoretischen Forschergruppe um Prof. Dr. Jaroslav Fabian an der Universität Regensburg die Zustandsdichte von Bilayer-Graphen mit einer Bandlücke von ca. 100 meV simuliert, was einem intrinsischen elektrischen Feld von $E = 1 \text{ V/nm}$ entspricht. Diese simulierte Zustandsdichte, inklusive der daraus errechneten Energiedispersion, ist in Abbildung A.4 im Anhang zu finden. Die Bandlücke wurde hier relativ groß angesetzt, um so eine starke Modifizierung in der Bandstruktur hervorzurufen, was sich wieder in einer großen Änderung in der Diffusionskonstante D_c der Ladungsträger widerspiegeln sollte. Berechnet man nun mit dem Wert der errechneten Zustandsdichte an der Fermienergie⁴⁴ E_F die Ladungsdiffusionskonstante über die Einstein-Relation, so erhält man mit der Fläche $A_{u.c.} = 5,24 \cdot 10^{-20} \text{ 1/m}^2$ der Einheitszelle folgenden Wert:

$$D_c^{BLG(gap)} = \frac{1}{R_{\square} DOS(E) e^2} = \frac{1}{7910 \Omega \cdot \frac{0,02}{(eV A_{u.c.})} \cdot e^2} = 20,75 \text{ cm}^2/\text{s}$$

⁴⁴Die Fläche unter der Fermienergie $E_F = 0,112 \text{ eV}$ in Abbildung A.4(a) entspricht genau der Ladungsträgerdichte n , die aus der Gatekurve in Abbildung 8.6 ermittelt wurde.

Vergleicht man diesen Wert ($D_c^{BLG(gap)} = 20,75 \text{ cm}^2/\text{s}$) mit dem Wert ohne einer Bandlücke ($D_c^{BLG} = 22,6 \text{ cm}^2/\text{s}$), so weichen beide nur um ca. 8 % ab. Da die angenommene Bandlücke relativ groß war, wird der eigentliche relative Fehler noch geringer sein. Man kann daher sagen, dass bei der Berechnung der Ladungsdiffusionskonstante eine Bandlücke vernachlässigt werden kann. Die Formel (2.13) aus Kapitel 2 stellt also eine sehr gute Näherung dar. Die aus den Hanle-Kurven extrahierten Werte für τ_s und P mit $D_s = D_c^{BLG}$ (ohne Bandlücke) liegen somit in einem physikalisch vernünftigen Bereich. Sie sind außerdem vergleichbar mit den Werten anderer Publikationen aus der Gruppe von Prof. van Wees und Prof. Kawakami [111, 113].

An dieser BLG-Probe konnte man allerdings nur für eine gewisse Zeit (einige Stunden) Spinsignale detektieren, sodass es nicht möglich war, eine systematische Analyse bezüglich der Temperatur oder auch der Gatespannung durchzuführen. Deswegen konnte man auch keine Aussagen über mögliche Spinrelaxationsmechanismen treffen. Die Gründe für dieses kurzzeitige Auftreten der Spinsignale liegen wahrscheinlich in den Inhomogenitäten (Hotspots) der TB auf Graphenoberflächen. Die sehr großen Tunnelwiderstände zu Beginn der Messungen konnten zwar durch Anlegen hoher Stromdichten erniedrigt werden. Allerdings wurde während dieser hohen Strombelastung das Isolatormaterial langsam zerstört. Die TB wurde dabei immer instabiler, sodass eine ausreichend große Spindichte nicht mehr injiziert werden konnte. Dennoch öffnete sich durch diese Prozedur ein Widerstandsfenster, bei dem man erfolgreich Spins (zumindest für kurze Zeit) injizieren konnte. Diese Veränderungen in der TB spiegelten sich auch in einer nichtkonstanten Höhe des Spinsignals wider. Diese Schwankungen im Ohm-Bereich können im Prinzip durch räumlich inhomogene und zeitlich variierende Tunnelströme aufgrund von Hotspots erklärt werden [7]. Eine am Schluss durchgeführte Untersuchung der TB ergab ein eindeutig lineares Verhalten. Dies zeigt, dass das Oxid durch die Dauerbelastung letzten Endes zerstört wurde. Die Injektionseffizienz verringerte sich dabei beim Übergang ins transparente Regime derart, dass keine Spinsignale mehr gemessen werden konnten.

Dieses eben beschriebene Verhalten von anfangs sehr hohen Tunnelwiderständen wurde auch bei vielen weiteren Proben beobachtet. Um dieses Problem zu beheben, wurde die aufgedampfte Aluminiumdicke sukzessive verringert. Dieser Schritt sollte eigentlich zu kleineren Widerständen führen. Aber entgegen aller Erwartungen brachte diese Maßnahme nicht den gewünschten Erfolg. Alle Proben zeigten zwar bei den IV -Kennlinien nichtlinearen Charakter, dennoch konnten die Tunnelwiderstände nicht unter $\sim 1 \text{ M}\Omega$ abgesenkt werden. Dies war selbst bei einer nominell deponierten Al-Schicht von 0,3 nm nicht gegeben (ermittelt über Schichtdickencontroller von der Firma INFICON). Dies zeigt, dass die effektive Dicke der Oxidschicht auf Graphen größer sein muss. Auch bei Graphenflocken auf demselben Chip variierten die Werte stark (vgl. [7]). Nachdem mittels „current-annealing“ das Rauschverhalten im Detektorkreis auf annehmbare Werte im Ohm-Bereich reduziert wurde, konnten zwar bei fast allen Proben immer wieder Signale gemessen werden, leider wurde dabei die AlO_x -Schicht so stark penetriert, dass eine dauerhafte Spininjektion über einen längeren Zeitraum nie möglich war.

Zusammenfassend kann man sagen, dass aus diesen Messungen zu BLG im Prinzip zwei Hauptprobleme ausgemacht werden konnten. Zum einen ist das in-plane Spinsignal im Vergleich zur Hanle-Amplitude zu gering. Dies deutet auf Probleme beim Schaltvorgang der ferromagnetischen Streifen hin, was durch die verwendete Knickgeometrie der Streifen erklärt werden kann (vgl. Kapitel 7.4). Zum anderen sind die Qualität und vor allem die Dicke des Tunneloxids noch zu optimieren. Zu diesem Zweck wurde von Dr. Matthias Sperl von der Arbeitsgruppe um Prof. Dr. Christian Back an der Universität Regensburg eine andere Art vorgeschlagen, wie man den Schwingquarz für die Aluminiumdeposition auslesen kann. Mit dieser Methode kann man genau die Frequenzänderung Δf des Quarz bestimmen. Mit einer vorangegangenen Eichung entspricht dann Δf einer bestimmten Dicke. Der Vorteil dieser Prozedur liegt vor allem in der Genauigkeit der erreichten Enddicke der Aluminiumschicht. Da äußere Einflüsse auf den Schwingquarz, wie z. B. Stöße oder andere mechanische Störungen, sofort zu einer Frequenzänderung führen, kann es zu Abweichungen von der abgelesenen zur tatsächlichen Dicke kommen. Mit dem Auslesen der Frequenz können diese unerwünschten Sprünge vernachlässigt werden. Man muss einfach nur bis zum gewünschten Δf warten, Zwischensprünge werden nicht berücksichtigt. Auf diese Weise wurden weitere Proben hergestellt, in der Hoffnung, passende Tunnelwiderstände für eine dauerhafte Spininjektion zu bekommen. Bei diesen Proben wurde auch der Spintransport in SLG untersucht, dessen Ergebnisse im folgenden Kapitel näher vorgestellt werden.

9 Auswertung der Messergebnisse zu SLG

*In diesem Kapitel wird zunächst der Quanten-Hall-Effekt in exfoliertem SLG auf SiO₂ diskutiert, der in einer Zweipunktgeometrie gemessen wurde. Hier konnte klar die theoretisch erwartete halbzahlige Abfolge der Leitfähigkeit in den Einheiten $4e^2/h$ beobachtet werden. Aufgrund der magnetischen Untersuchungen in Kapitel 7.4, wurde für die im Folgenden diskutierten Proben ein neues überarbeitetes Design mit geraden Streifen, großen Breitenunterschieden und Zuleitungen aus nichtmagnetischem Material verwendet. Außerdem wurde neben dieser neuen Elektrodenform die Tunnelbarriere weiter optimiert. Mit diesen Verbesserungen war es möglich über einen langen Zeitraum systematische Spintransportmessungen durchzuführen. Die Ergebnisse davon werden nun von zwei verschiedenen SLG-Proben **A** und **B** gezeigt und ausgewertet, wobei speziell bei der Probe **B** der Fokus auf der Diskussion über mögliche Spinrelaxationsmechanismen liegt.*

9.1 Quanten-Hall-Effekt

In den theoretischen Grundlagen zu Graphen in Kapitel 2 wurde bereits erwähnt, dass sich der Quanten-Hall-Effekt in einer Monolage Graphen in den auftretenden Füllfaktoren ν , also der Abfolge der Plateaus in der Leitfähigkeit, von dem üblichen zweidimensionalen Elektronengas in einer Halbleiterheterostruktur unterscheidet. Der Grund hierfür liegt an der speziellen linearen Energiedispersion von SLG. Zudem gibt es aber auch noch Unterschiede von SLG und BLG, sodass die auftretenden Füllfaktoren ein effizientes Werkzeug zur Bestimmung der genauen Anzahl der Lagen von Graphen sind.

In Abbildung 9.1 ist der gateabhängige Zweipunktwiderstand R_{2pt} einer SLG-Flocke gezeigt. Durch Anlegen eines externen senkrechten Magnetfeldes B_{\perp} steigt der Widerstand an, da die Ladungsträger durch die Lorentzkraft abgelenkt werden. Schon ab einem Feld von ca. 2 T bildet sich der charakteristische Dip am Dirac-Punkt aus. Williams *et al.* konnten in [142] zeigen, dass der Dip bzw. Peak unter anderem von der Geometrie der Graphenprobe abhängt. Die jeweiligen Überschwinger, die für negative Gatespannungen (Löcher) stärker hervortreten, können dadurch erklärt werden, dass sich der Zweipunktwiderstand aus den Kontaktwiderständen, dem Hallwiderstand und eben auch aus dem oszillierenden Längswiderstand (Shubnikov-de

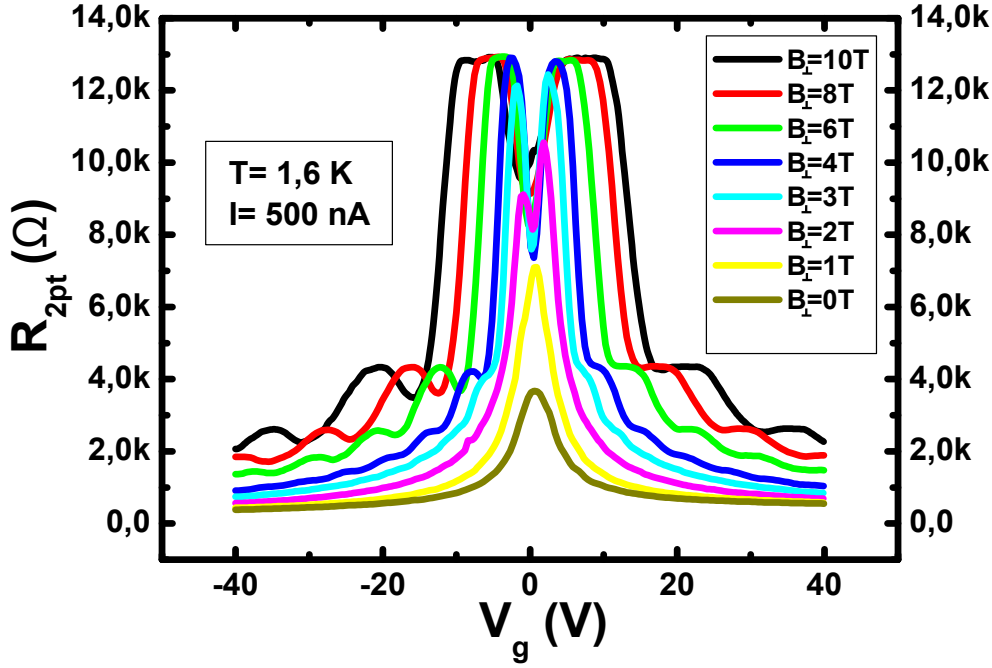


Abbildung 9.1:

Zweipunktswiderstand R_{2pt} aufgetragen gegen die angelegte Gatespannung V_g in SLG. Bei steigendem Magnetfeld B_{\perp} bilden sich die Quanten-Hall-Plateaus und der charakteristische Dip aus. Die Form der Flocke ist nahezu quadratisch mit einem Aspektverhältnis $\xi \approx 1$ (vgl. dazu [142]).

Haas Oszillationen) zusammensetzt. Die genauen Gründe für das verstärkte Auftreten der Oszillationen auf der Löcherseite sind allerdings unklar. Sie spielen in der weiteren Diskussion keine Rolle.

Bei weiterer Erhöhung des Magnetfeldes bilden sich die QHE-Plateaus immer stärker aus. Der Ladungsneutralitätspunkt liegt fast genau bei 0 V angelegter Backgatespannung V_g . Dies zeigt, dass die Probe kaum durch Verunreinigungen dotiert ist, was sich auch in einer relativ großen Beweglichkeit von $\mu \approx 7100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (bei $B_{\perp} = 0 \text{ T}$ und $T = 1,6 \text{ K}$) widerspiegelt. Zur exakten Bestimmung müsste die Beweglichkeit über die Schichtleitfähigkeit bestimmt werden. Dafür ist aber eine Vierpunktmessung erforderlich, die an dieser Probe aufgrund fehlender Kontakte nicht möglich war. Allerdings sei an dieser Stelle erwähnt, dass sich bei dieser Probe die Qualität erst über einen längeren Zeitraum hin immer weiter verbessert hat und die hohe Beweglichkeit erst zum Schluss gemessen worden ist. Eine genaue Erklärung hierfür kann nicht angegeben werden, aber wahrscheinlich ist eine Verringerung von Anlagerungen, wie z. B. PMMA-Reste, durch wiederholtes Messen und Lagern im Exsikkator der Grund für dieses Verhalten. Diese Annahme wird durch die Tatsache unterstützt, dass sich der Dirac-Punkt immer näher in Richtung $V_g = 0 \text{ V}$ verschoben hat.

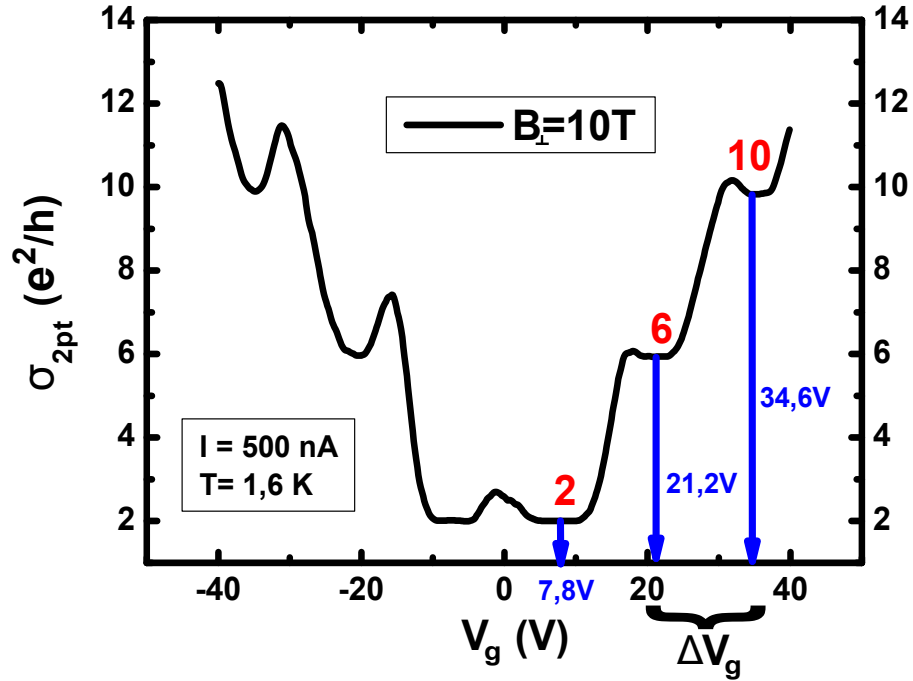


Abbildung 9.2:

Zweipunktleitfähigkeit σ_{2pt} in den Einheiten e^2/h aufgetragen gegen die Gatespannung V_g bei einem senkrechten Magnetfeld $B_{\perp} = 10$ T. Die QHE-Plateaus treten bei den Füllfaktoren $\nu = 2, 6, 10, \dots$ und Spannungswerten von $\pm V_g = \pm 7,8 \text{ V} \pm c 13,4 \text{ V}$ ($c = 1, 2, 3, \dots$) auf. Dieses Verhalten ist charakteristisch für genau eine Monolage Graphen.

Trägt man nun die Zweipunktleitfähigkeit σ_{2pt} in den Einheiten e^2/h gegen die Gatespannung V_g auf (vgl. Abb. 9.2), so kann man klar die Abfolge der Plateaus mit den Füllfaktoren $\nu = 2, 6, 10, \dots$ erkennen. Diese charakteristische Abfolge ist der Beweis, dass das gemessene Graphen genau aus einer einzelnen Lage besteht. Die blauen Pfeile geben an, bei welcher Gatespannung die Plateaus auftreten. Die Differenz ΔV_g stimmt exakt mit dem im Folgenden errechneten Wert überein. Dabei bezeichnet $\Delta\nu = 4$ die Differenz der in SLG auftretenden Füllfaktoren und $n = C_g V_g / e$ ist die Ladungsträgerdichte mit der Gatekopplung $C_g = 1,15 \cdot 10^{-4} \text{ C/m}^2\text{V}$ für eine 300 nm dicke SiO_2 -Schicht (vgl. Kapitel 2).

$$\begin{aligned}
 \nu_{1,2} &= \frac{nh}{eB} = \frac{C_g V_{g1,2} h}{e^2 B} \\
 \Rightarrow \Delta\nu &= \frac{C_g \Delta V_g h}{e^2 B} \\
 \Rightarrow \Delta V_g &= \frac{\Delta\nu e^2 B}{C_g h} = 13,4 \text{ V}
 \end{aligned}$$

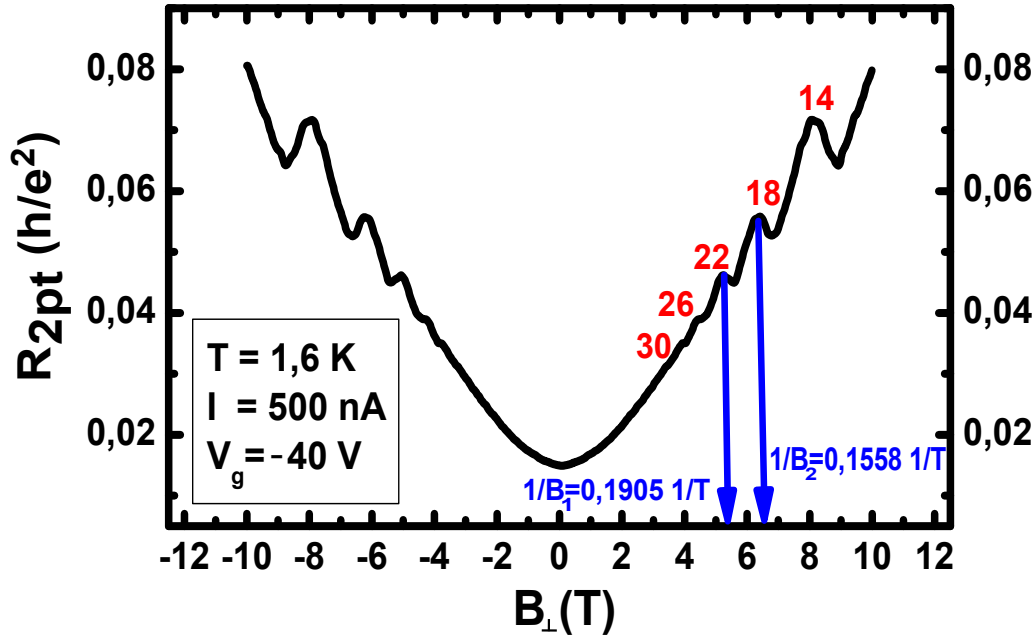


Abbildung 9.3:

R_{2pt} aufgetragen gegen das senkrechte Magnetfeld B_{\perp} . Aus der Periodizität der auftretenden Oszillationen kann man über die reziproken Magnetfeldwerte $1/B_1$ und $1/B_2$ die Ladungsträgerdichte n bestimmen. Die roten Zahlen bezeichnen die jeweiligen Füllfaktoren.

In Abbildung 9.3 ist R_{2pt} gegen das Magnetfeld B_{\perp} bei einer konstant angelegten Gatespannung von -40 V (Löcherseite) aufgetragen. Man kann klar die auftretenden Überschwinger bis zu einem Füllfaktor $\nu = 14$ erkennen. Die blauen Pfeile geben das jeweilige Magnetfeld bei $\nu_1 = 22$ und $\nu_2 = 18$ an. Aus dem reziproken Wert kann man schließlich die Ladungsträgerdichte n der SLG-Flocke wie folgt bestimmen:

$$\begin{aligned} \frac{1}{B_{1,2}} &= \nu_{1,2} \frac{e}{nh} \\ \Rightarrow \Delta \left(\frac{1}{B} \right) &= \frac{1}{B_1} - \frac{1}{B_2} = \Delta \nu \frac{e}{nh} \\ \Rightarrow n &= \frac{e \Delta \nu}{h \Delta \left(\frac{1}{B} \right)} = 2,78 \cdot 10^{12} \frac{1}{\text{cm}^2} \end{aligned}$$

An dieser Stelle lässt sich also festhalten, dass die theoretischen Erwartungen zum QHE in SLG in Kapitel 2 auch experimentell nachgewiesen werden konnten. Da allerdings die zum Nachweis des QHE erforderlichen Beweglichkeiten in Graphen oft nicht erreicht werden, wurde bei allen Spintransportproben, wie z. B. auch bei der Probe **A** im nächsten Unterkapitel, die Anzahl der Lagen durch das Vergleichen des Kontrasts von Graphen und Substrat im Lichtmikroskop bestimmt.

9.2 Spintransport Probe A

Wie bereits erwähnt, waren bei den bisher gemessenen Proben die nichtlokalen Schaltsignale zu klein und die Tunnelwiderstände viel zu hoch. Bei dieser Probe **A** wurde deswegen die Dicke weiter reduziert. Es wurde nur noch „2,5 Hz“ Aluminium auf die Monolage Graphen aufgebracht und anschließend bei einem Sauerstoffdruck von ca. 40 mbar in der Schleuse oxidiert. Des Weiteren wurde das neue Design der Struktur **C** analog zu den Abbildungen A.3 und A.6 im Anhang angewendet. Die Kontaktwiderstände waren bereits ohne „current annealing“ in einem vernünftigen Bereich von 25-90 k Ω .

Eine typische absolut reproduzierbare nichtlokale Messung dieser Probe ist in Abbildung 9.4 gezeigt. Das Spinsignal ΔR_{NL} ist ca. 1 Ω und hebt sich klar aus dem Hintergrundrauschen hervor. Die Koerzitivfelder beim Downsweep sind 23 mT bei dem breiten Streifen mit $W_1 = 1\mu\text{m}$ und 100 mT bei dem dünnen Streifen mit $W_2 = 100\text{ nm}$. Der Abstand zwischen den Streifen beträgt 2 μm . Man erkennt deutlich die antiparallele Stellung der Elektroden mit dem erhöhten Plateau im nichtlokalen Widerstand R_{NL} .

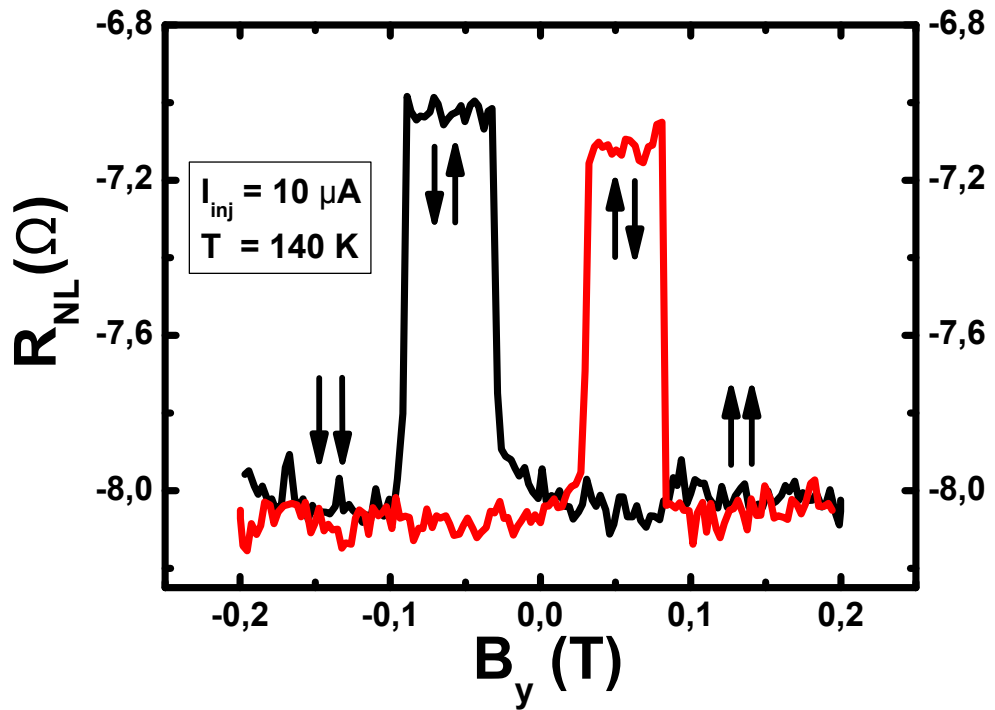


Abbildung 9.4:

Spinventilexperiment an Probe **A** bei $T = 140\text{ K}$ und angelegtem in-plane Magnetfeld B_y entlang der Injektor- und Detektorstreifen. Die schwarzen Pfeile geben die jeweilige Stellung der Magnetisierung der ferromagnetischen Streifen an. Es bildet sich ein breites Plateau für den antiparallelen Zustand aus.

Mit diesem Elektrodenpaar wurden unmittelbar nach den in-plane Messungen auch Hanle-Experimente mit einem out-of-plane Magnetfeld B_z durchgeführt. Die Abbildung 9.5 zeigt typische Hanle-Kurven in der parallelen und antiparallelen Ausgangsstellung der ferromagnetischen Streifen bei einer Gatespannung $V_g = 0$ V ($n = 3,05 \cdot 10^{11}$ 1/cm²) nach Abzug eines Hintergrunds aus der Originalmessung. Aus den Fits mit Gleichung (5.10) ergeben sich Werte für die Spininjektionseffizienz P im Bereich von 5 % und eine Spinrelaxationszeit τ_s von 170 ps für die parallele Stellung.

Da in exfoliertem SLG der Spin mit der Ladung verbunden ist, wurde hier bei der Auswertung der Hanle-Kurven die Spindiffusionskonstante D_s mit der Ladungsdiffusionskonstante $D_c = 186$ cm²/s (siehe Gleichung (2.11)) gleichgesetzt [37]. Bei diesen relativ kleinen Ladungsträgerdichten nimmt aber D_c immer mehr unphysikalische Werte an. Dies ist eine Folge aus der unrealistischen Annahme einer verschwindenden Zustandsdichte (DOS) an den Dirac-Punkten [37]. Nimmt man bei dieser Ladungsträgerdichte $n = 3,05 \cdot 10^{11}$ 1/cm² die selbe verbreiterte DOS analog nach

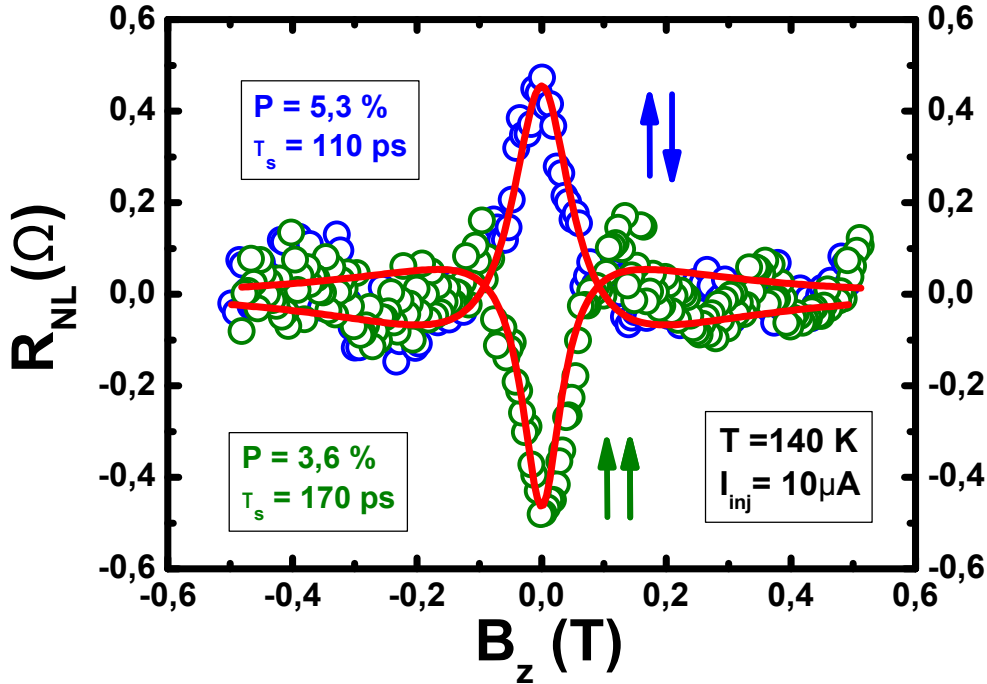


Abbildung 9.5:

Hanle-Experiment an Probe A bei verschiedenen Anfangsstellungen der ferromagnetischen Injektor- und Detektorelektroden für $T = 140$ K. Die Pfeile kennzeichnen den jeweiligen Zustand (parallel bzw. antiparallel). Die roten durchgezogenen Kurven sind die Fits, aus denen P und τ_s extrahiert wurden. Hier gilt: $D_s = D_c = 186$ cm²/s. Die Spinrelaxationslänge ist: $L_s = \sqrt{D_s \tau_s} = 1,4 \mu\text{m} - 1,8 \mu\text{m}$.

Józsa *et al.* [37] an, so erhält man eine etwas kleinere Ladungsdiffusionskonstante $D_c^{br} = 158 \text{ cm}^2/\text{s}$ (in Abb. 9.15 wird D_c^{br} explizit für die Probe **B** bestimmt, hier bei der Probe **A** wurde analog verfahren). Die Hanle-Fits mit diesem modifizierten D_c ergeben eine geringe Abnahme der Spinrelaxationszeit τ_s von unter 10 %. Aus diesem Grund kann man sagen, dass die extrahierten Größen aus den Fits in Abbildung 9.5 in einem vernünftigen Bereich liegen und nahe an die exakten Werte kommen.

Die leichten Unterschiede zwischen den einzelnen Anfangsstellungen (P oder AP) können im Prinzip durch die verschiedenen Offsets in den einzelnen Messungen erklärt werden, die jeweils von den Originaldaten abgezogen wurden. Da man hier eine gewisse Freiheit hat, können sich letzten Endes die zum Fitten verwendeten Hanle-Kurven etwas unterscheiden und schließlich zu leicht verschiedenen Spintransportparametern führen.

An dieser Stelle ist es nun interessant, ob das gemessene Spinsignal genau mit der doppelten Hanle-Amplitude übereinstimmt. Anders ausgedrückt stellt sich die Frage, ob das Schaltsignal in Abbildung 9.4 vom Minimum der $\uparrow\uparrow$ -Hanle-Kurve genau bis zum Maximum der $\uparrow\downarrow$ -Hanle-Kurve reicht. Um diese Frage zu klären, sind in Abbildung 9.6 eine in-plane Spinventilmessung und die out-of-plane Hanle-Daten

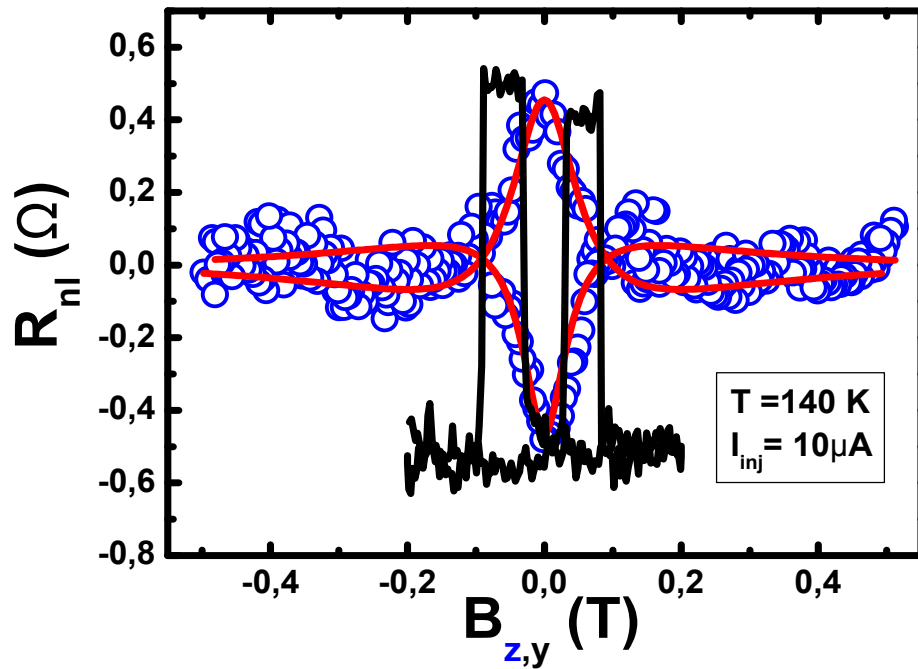


Abbildung 9.6:

Vergleich einer in-plane Spinventilmessung (schwarz) mit den dazugehörigen Hanle-Kurven (blau) und Fits (rot). Die Höhe des Schaltpeaks stimmt mit der doppelten Amplitude überein. Eine optimale P/AP Stellung der ferromagnetischen Streifen wird erreicht.

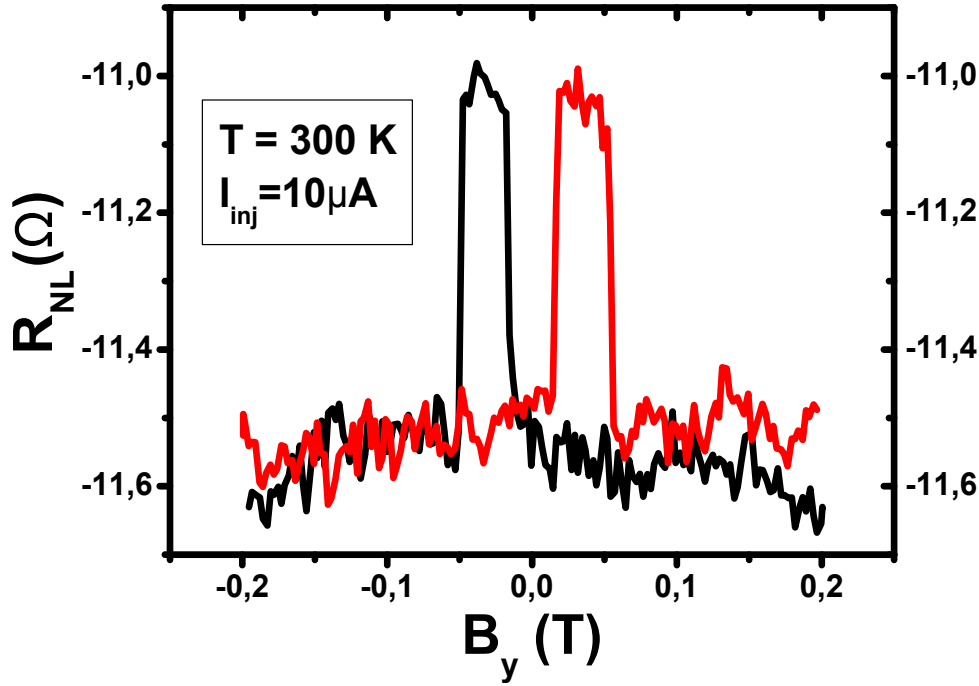


Abbildung 9.7:

Spinventilmessung der Probe **A** bei $T = 300 \text{ K}$. Das Spinsignal von rund $0,6 \text{ }\Omega$ ist etwas kleiner als bei tieferen Temperaturen. Nach [8].

zusammen in einem Graph dargestellt. Man erkennt sofort, dass das in-plane Schaltsignal mit der zweifachen Amplitude übereinstimmt. Dieses Ergebnis stellt einen Fortschritt in Hinblick auf das vorangegangene Kapitel 8 dar, in dem ein maximales Spinsignal nie erreicht werden konnte. Mit der neuen Streifengeometrie *ohne* Knicke ist dies kein Problem mehr. Eine antiparallele Stellung der Ferromagneten kann über einen großen Magnetfeld- und Temperaturbereich eingestellt werden. In Abbildung 9.7 ist sogar exemplarisch eine Spinventilmessung bei $T = 300 \text{ K}$ gezeigt. Eine Spindichte kann also auch bei Raumtemperatur injiziert und detektiert werden.

Allerdings sei an dieser Stelle erwähnt, dass bei dieser Probe **A**, trotz der verbesserten Schalteigenschaften, weder bei tiefen noch bei höheren Temperaturen Hanle-Kurven gemessen werden konnten, die sich deutlich aus dem Hintergrund hervorhoben. Dies galt auch bei Variation der Gatespannung V_g . Die genauen Gründe für dieses Verhalten sind unklar.

Des Weiteren verbesserte sich die Probenbeweglichkeit durch das Aufheizen und erneute Abkühlen von $\mu \approx 1800 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ auf ca. $\mu \approx 2700 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Der Ladungsneutralitätspunkt wanderte dabei von $+4,25 \text{ V}$ auf -5 V , d. h. der Strom bei $V_g = 0 \text{ V}$ wird ab jetzt von Löchern anstatt von Elektronen getragen (vgl. gateabhängige Schichtleitfähigkeit σ_{\square} in Abb. 9.8(a)). Eine mögliche Erklärung hierfür kann z. B. eine durch die Erwärmung verursachte Desorption von verschiedenen Adsorbaten oder Verunreinigungen sein. Dieser Vorgang kann zu einer veränderten Dotierung führen und somit auch die Transporteigenschaften verändern.

Da es aus unbekannten Gründen nicht möglich war, Hanle-Kurven (out-of plane Messungen) bei verschiedenen Temperaturen und Gatespannungen zu messen, konnten die Spintransportparameter der Probe **A**, wie die Spinrelaxationszeit τ_s oder auch die Spindiffusionskonstante D_s nicht systematisch untersucht werden. Man konnte also letztlich keine Aussagen über mögliche Spinrelaxationsmechanismen in dieser Monolage Graphen treffen.

Dennoch war man zumindest in der Lage, gateabhängige *in-plane* Experimente durchzuführen, da man mit dem neuen Elektrodendesign (vgl. Struktur **C**) relativ leicht eine antiparallele Magnetisierungskonfiguration aufgrund eines breiten Plateaus einstellen konnte. Deswegen wurde in der gleichen nichtlokalen Geometrie wie für die Spininjektionsexperimente, die Backgatespannung V_g variiert und zwar in beiden Ausgangsstellungen (P bzw. AP) der Injektor- und Detektorelektroden.

Die antiparallele Konfiguration wurde dabei wie in Abbildung 9.8(b) gezeigt eingestellt. Schaltet die erste Elektrode, dann wird die Messung gestoppt. Anschließend wird das parallele Magnetfeld wieder auf 0 T zurückgefahren. Die Magnetisierung ist jetzt in den jeweiligen Ferromagneten genau entgegengesetzt. Die Differenz aus beiden Sweeps in der P bzw. AP Konfiguration entspricht genau dem Spinsignal ΔR_{NL} und ist in Abbildung 9.8(a) (schwarze Kurve) dargestellt.

Der Inset zeigt eine Messung von Han *et al.* [70], die vergleichbar mit unserem durchgeführten Experiment ist. Man kann klar eine indirekte Proportionalität zwischen der Schichtleitfähigkeit σ_{\square} und dem Spinsignal ΔR_{NL} erkennen. Nach Gleichung (5.6) ist dieses Verhalten der Beweis für Spinmessungen im Tunnelregime [70].

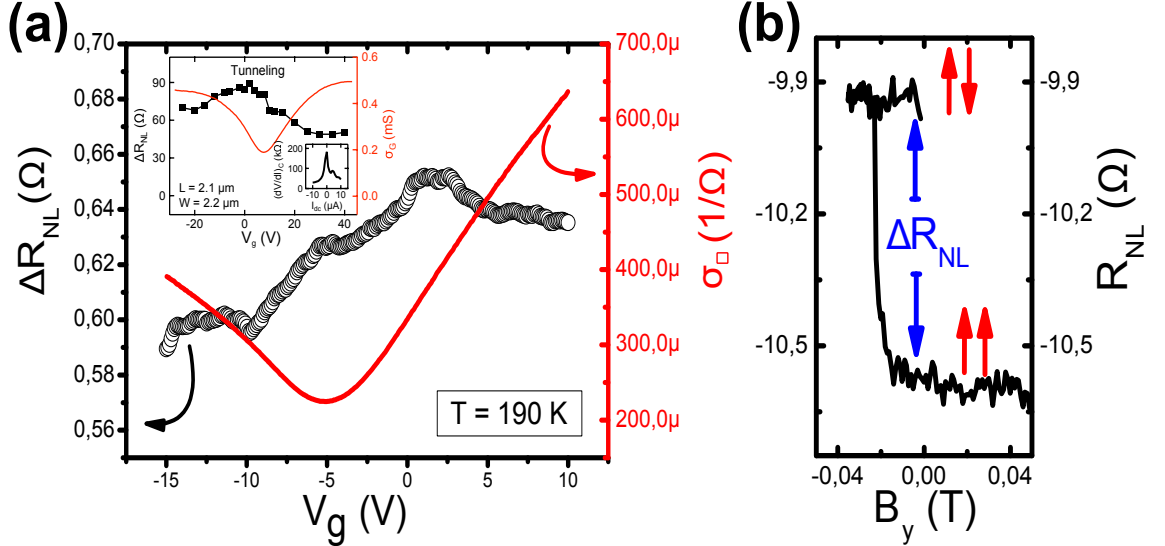


Abbildung 9.8:

(a) Gatesweep der Schichtleitfähigkeit σ_{\square} (rot) und des Spinsignals ΔR_{NL} (schwarz). Der Inset zeigt die gleiche Messung aus [70]. (b) Einstellen der antiparallelen Magnetisierungskonfiguration (gekennzeichnet durch die roten Pfeile) der ferromagnetischen Elektroden. Nach [8].

Die verwendete AlO_x -Tunnelbarriere umgeht also erfolgreich das in Kapitel 3 beschriebene conductivity mismatch Problem. Hätte man transparente Kontakte, dann würde man einen linearen Zusammenhang zwischen σ_{\square} und ΔR_{NL} erwarten (vgl. [70]). Im pinhole-Regime hingegen ist das Verhalten noch komplizierter. Hier bildet sich am Dirac-Punkt ein Minimum des Spinsignals aus. Dies ist aber bei den hier durchgeführten Messungen nicht der Fall. Man kann also sagen, dass die Spintransportmessungen der Probe **A** im Tunnelregime durchgeführt worden sind.

9.3 Spintransport Probe B

In diesem Unterkapitel werden die Ergebnisse der Probe **B** vorgestellt, die zusammen mit der Probe **A** hergestellt wurde, also auch eine „2,5 Hz“ dicke Aluminiumoxidschicht besitzt. Nach einem kurzen „current annealing“ mit moderaten Strömen in der Größenordnung eines $1 \mu\text{A}$ waren bereits alle in einer Dreipunktgeometrie gemessenen Tunnelwiderstände in einem vernünftigen Bereich von $10 \text{ k}\Omega$ bis $50 \text{ k}\Omega$. Daher konnten gleich von Beginn an nichtlokale Messungen durchgeführt werden.

Abbildung 9.9 zeigt eine der ersten Spinventilmessungen mit einem angelegten in-plane Magnetfeld B_x entlang der ferromagnetischen Streifen. Man erkennt wieder deutlich die antiparallele Stellung der Elektroden am erhöhten Widerstandsplateau.

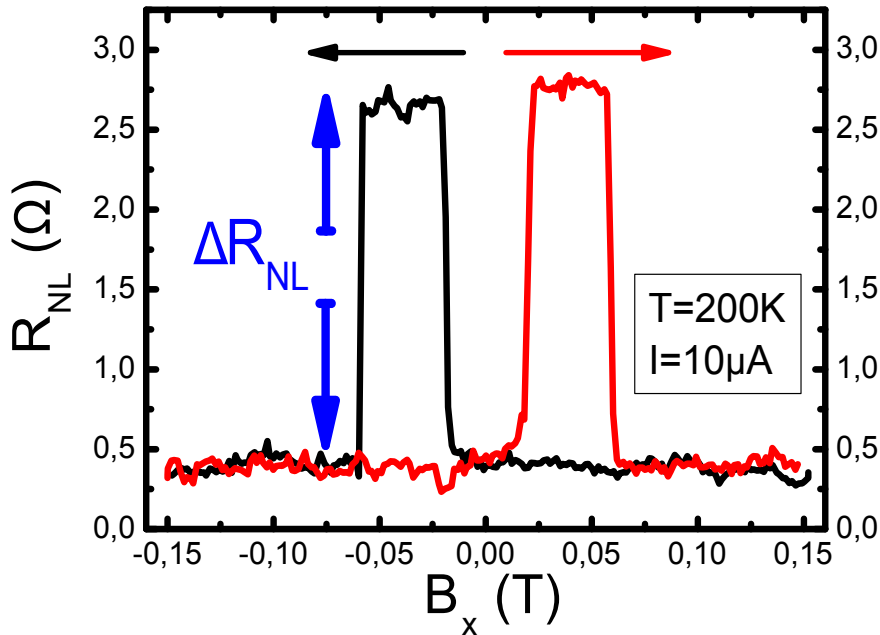


Abbildung 9.9:

Nichtlokale Spinventilmessung der Probe **B** bei $T = 200 \text{ K}$. Der rote und der schwarze Pfeil geben die jeweilige Sweeprichtung an. Die Höhe (blaue Pfeile) des Schaltsignals entspricht dem Spinsignal ΔR_{NL} .

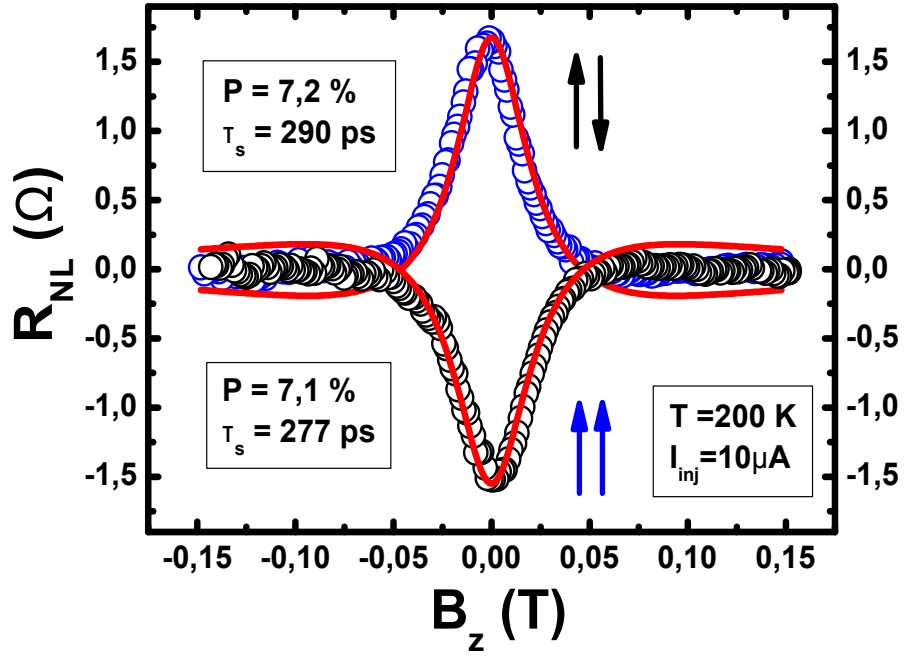


Abbildung 9.10:

Hanle-Messung der Probe **B** bei $T = 200$ K für antiparallele und parallele Stellung der ferromagnetischen Elektroden. Hier gilt: $D_c = D_s = 77$ cm²/s und $L_s \approx 1,5$ μm.

Das Spinsignal $\Delta R_{NL} \approx 2\Omega$ ist im Vergleich zur vorherigen Probe **A** ($\Delta R_{NL} \approx 1\Omega$) etwas erhöht, liegt aber in derselben Größenordnung. Die Plateaubreite von ca. 50 mT wird absolut reproduzierbar durch Co-Streifen der Breite $W_1 = 200$ nm und $W_2 = 1300$ nm erreicht.

Die Abbildung 9.10 zeigt eine Hanle-Messung in P und AP Ausgangstellung der ferromagnetischen Elektroden bei $V_g = 0$ V ($n = 5,4 \cdot 10^{11}$ cm⁻²) und $T = 200$ K. Bei dieser Ladungsträgerdichte n stimmt die aus der Formel (2.11) berechnete Ladungsdiffusionskonstante D_c gut mit dem ermittelten Wert infolge einer verbreiterten Zustandsdichte überein. Sowohl die Spininjektionseffizienz P mit rund 7 % als auch die Spinlebensdauer τ_s im Bereich von fast 300 ps zeigen ähnliche Werte wie in der Literatur [96, 111].

Des Weiteren sind beide Größen im Vergleich zur Probe **A** etwas erhöht, was auf eine andere Beschaffenheit der verwendeten Graphenflocke, wie z. B. einer anderen Oberfläche und damit verbundenem unterschiedlichen AlO_x-Wachstum, zurückzuführen ist. Gateabhängige Messungen ergeben außerdem eine unterschiedliche Dotierung mit einem Ladungsneutralitätspunkt bei $V_g = 7,5$ V. Die Beweglichkeiten liegen bei $\mu = 910$ (1280) cm²/Vs für $T = 200$ (1,7) K. Auch für diese Probe **B** stimmt die Höhe des in-plane Spinsignals mit der doppelten Hanle-Amplitude überein (vgl. Abb. 9.11). Eine perfekt antiparallele Stellung der ferromagnetischen Streifen wird also auch hier aufgrund des überarbeiteten Streifendesigns der Struktur **C** erreicht.

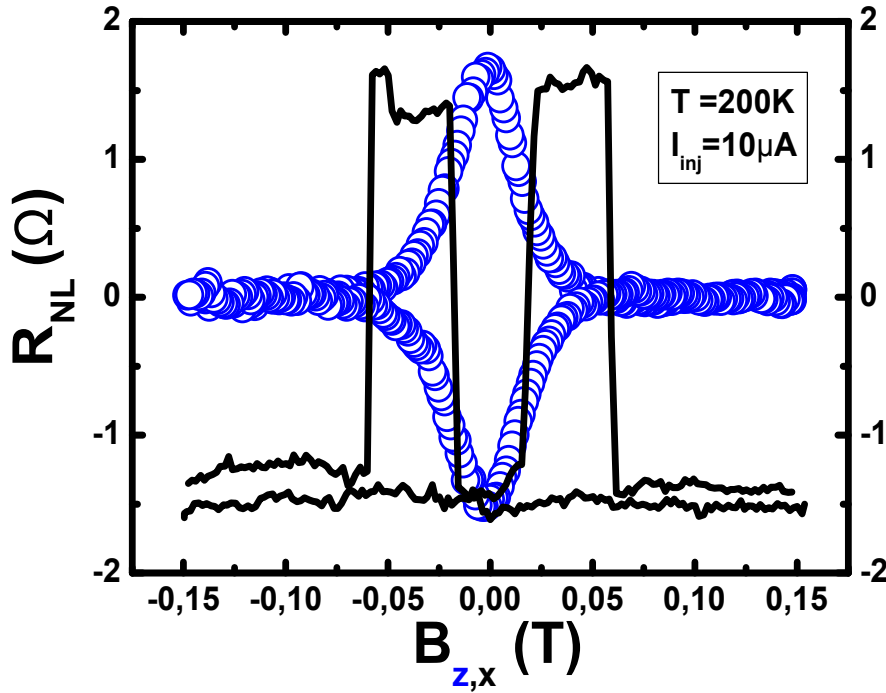


Abbildung 9.11:

Vergleich der Hanle-Kurve mit einer Spinventilmessung bei $T = 200\text{ K}$ der Probe **B**. Auch hier wird wieder eine optimale antiparallele Stellung der ferromagnetischen Elektroden erreicht.

Durch eine Variation der Gatespannung V_g in nichtlokaler Messgeometrie für die P und AP Konfiguration der Co-Streifen lässt sich wieder die Differenz aus beiden Messungen ($= \Delta R_{NL}$) in Verbindung mit der Schichtleitfähigkeit σ_{\square} graphisch darstellen (vgl. Abb. 9.12).

Ein im Tunnelregime erwartetes reziprokes Verhalten des Spinsignals gegenüber der Leitfähigkeit ist nicht so deutlich ausgeprägt wie bei der vorherigen Probe **A** (vgl. Abb. 9.8). Die Tendenz geht aber aufgrund eines kleinen Maximums des Spinsignals ΔR_{NL} in der Nähe des Dirac-Punkts eher dahin, dass die Spininjektion hauptsächlich von nicht-invasiven Co/ AlO_x -Tunnelkontakten bestimmt wird. Im Falle einer Tunnelbarriere mit (vielen) Pinholes würde sich nämlich ein Minimum am Dirac-Punkt ausbilden, was hier aber nicht der Fall ist [70].

Obwohl sich bei tiefen Temperaturen das Schaltverhalten der Co-Elektroden aufgrund der fehlenden thermischen Energie der Domänenwände verschlechtert, steigt die Spininjektionseffizienz auf ca. 10 % an. Dies ist in Verbindung mit den leicht erhöhten Tunnelwiderständen ein weiteres Indiz dafür, dass man sich bei der Spininjektion im Tunnelregime befindet. Diese Annahme wird zudem durch die im Tunnelregime erwartete exponentielle Längenabhängigkeit des in-plane Spinsignals bestätigt (vgl. Abb. 9.13).

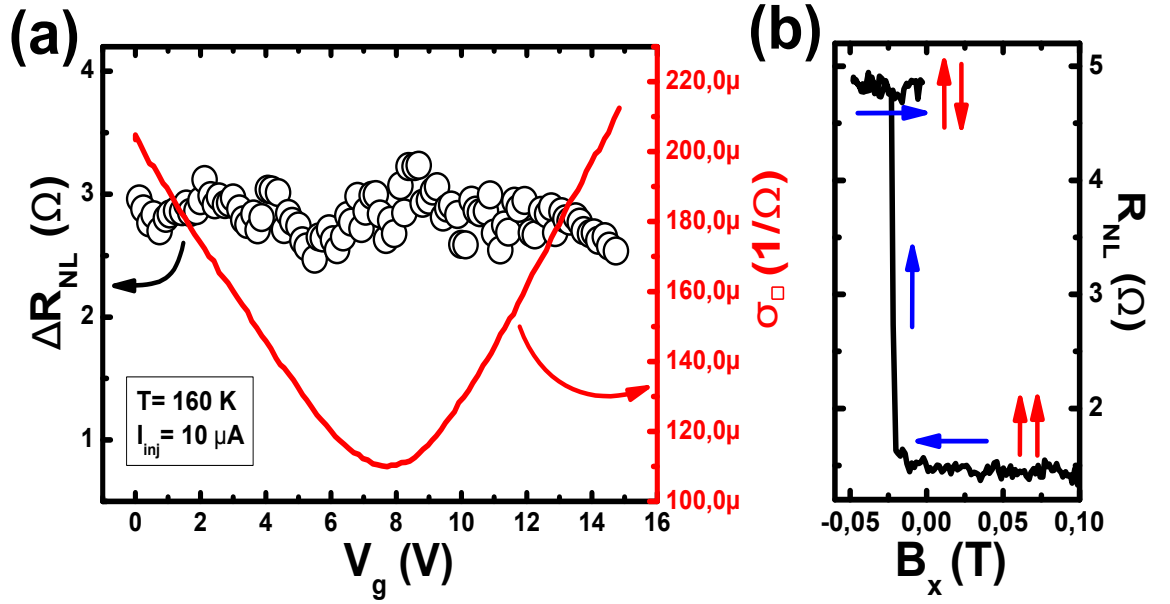


Abbildung 9.12:

(a) Gatesweep der Schichtleitfähigkeit σ_{\square} (rot) und des Spinsignals ΔR_{NL} (schwarz). (b) Einstellen der antiparallelen Magnetisierungskonfiguration (gekennzeichnet durch die roten Pfeile) der ferromagnetischen Elektroden. Die blauen Pfeile geben die jeweilige Sweeprichtung an.

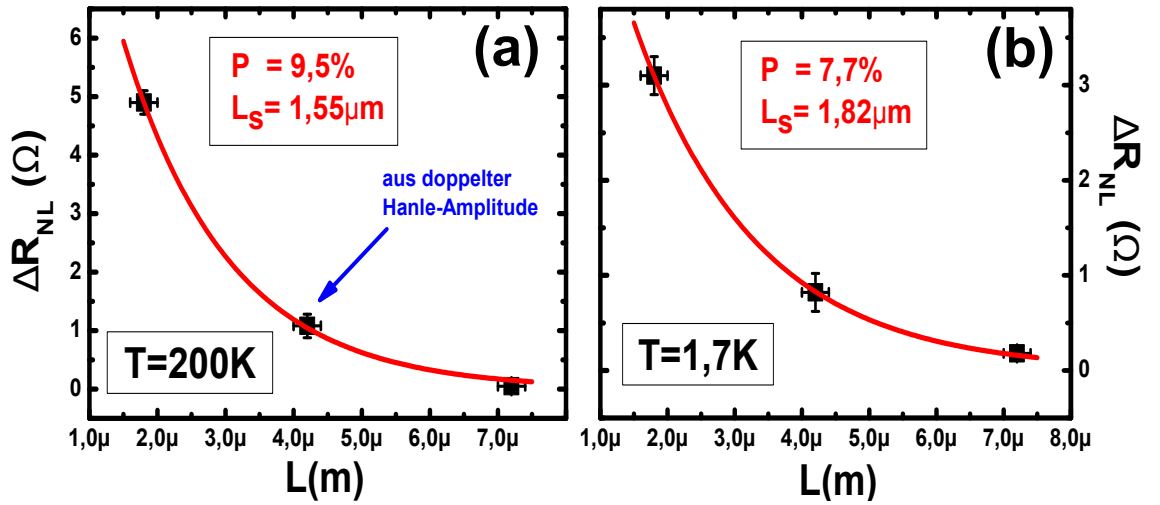


Abbildung 9.13:

Längenabhängigkeit des Spinsignals ΔR_{NL} der Probe **B** für (a) bei $T = 200$ K und (b) bei $T = 1,7$ K. Die jeweiligen Spinrelaxationslängen L_s stimmen sehr gut mit den aus den Hanle-Kurven ermittelten Werten überein.

Durch das Fitten der experimentellen Daten in Abbildung 9.13 mit Gleichung (5.6) kann man Werte für die Spininjektionseffizienz P und die Spinrelaxationslänge L_s finden, die absolut vergleichbar mit den Werten aus den Hanle-Kurven sind.

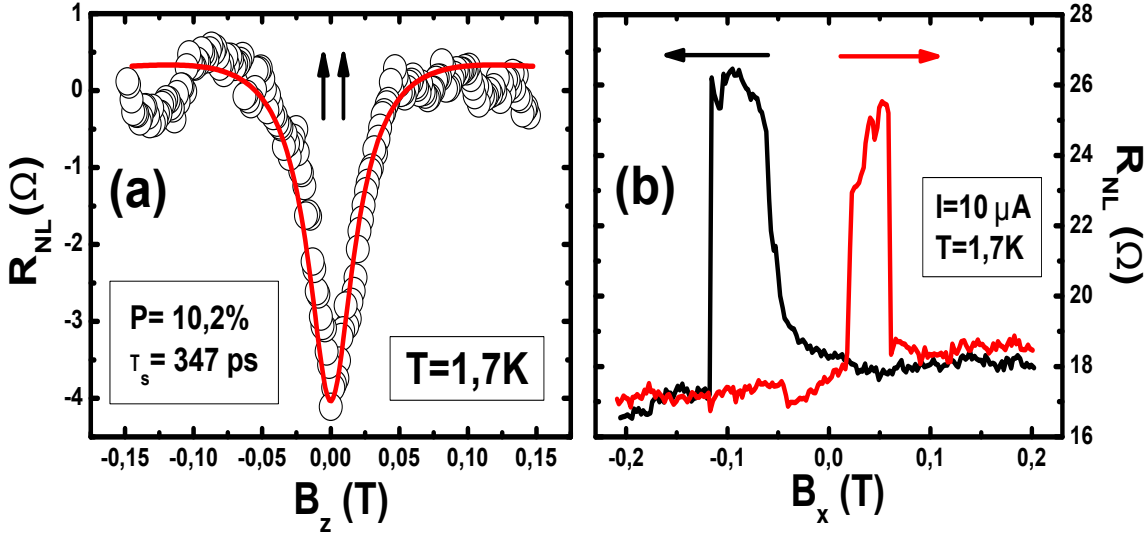


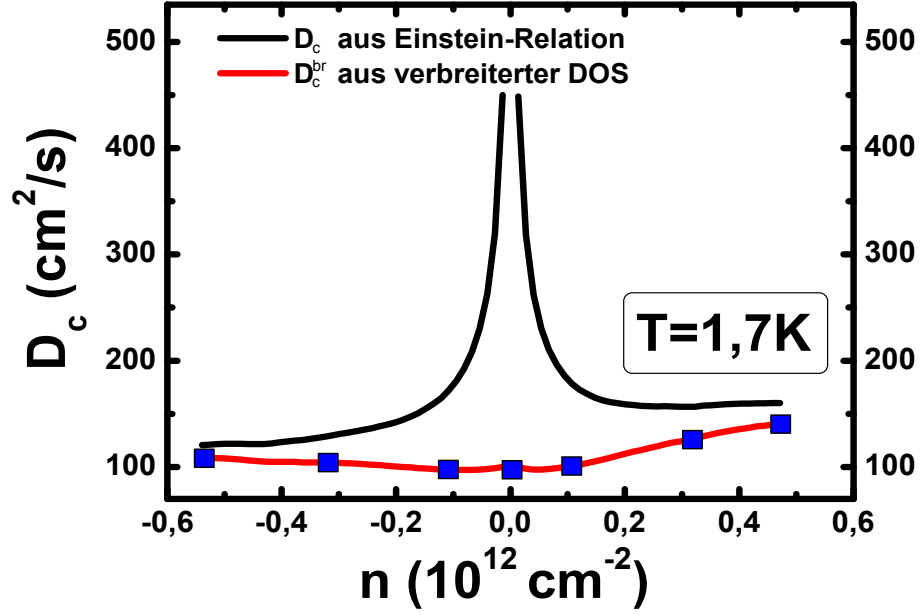
Abbildung 9.14:

(a) Hanle-Kurve in paralleler Ausgangsstellung der ferromagnetischen Elektroden bei $T = 1,7 \text{ K}$ mit $D_c = 120 \text{ cm}^2/\text{s}$. Die Effizienz ist im Vergleich zu $T = 200 \text{ K}$ um etwa 3 % erhöht. (b) Dazugehöriges in-plane Schaltsignal mit $\Delta R_{NL} \approx 8 \text{ } \Omega$. Die Spinrelaxationslänge ist: $L_s = 2,04 \text{ } \mu\text{m}$.

Da man bei dieser Probe **B** die Spinrelaxationslänge L_s aus in-plane Experimenten bestimmen konnte, kann man die Hanle-Kurven auch mit $L_s = \text{const.}$ fitten, anstatt mit $D_s = D_c$. Mit dieser Methode lassen sich, wie bereits in Kapitel 5 beschrieben, die Spinlebensdauer τ_s und die Injektionseffizienz P komplett unabhängig voneinander ermitteln. Mit diesen Werten ist man schließlich in der Lage, die Spindiffusionskonstante $D_s = L_s^2/\tau_s$ zu berechnen und mit der Ladungsdiffusionskonstante D_c zu vergleichen. Man findet an dieser Stelle eine gute Übereinstimmung von D_s und D_c für exfoliertes SLG, sodass man sagen kann, dass ein Hanle-Fit mit $g_0 = 2$ gerechtfertigt ist und dass nichts auf mögliche magnetische Momente hindeutet. Die theoretischen Erwartungen aus Kapitel 5 können also komplett bestätigt werden.

Für die exakte gateabhängige Analyse der Spinparameter (P , τ_s , L_s) und die dazugehörige Auswertung der Hanle-Kurven bei unterschiedlichen Ladungsträgerdichten, insbesondere nahe am Dirac-Punkt (hier divergiert D_c), wurde im Folgenden ein modifiziertes D_c^{br} verwendet, das analog nach [37] aus einer verbreiterten DOS berechnet wurde. Die hier zugrunde liegende energetische Verbreiterung von 75 meV relativiert die unrealistische Annahme einer verschwindenden DOS am Dirac-Punkt und entspricht einer Variation der Ladungsträgerdichte von $\Delta n = 0,7 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^{-2}$ infolge von „electron-hole puddles“ [17, 37]. In Abbildung 9.15 ist sowohl D_c aus der Einstein-Relation als auch D_c^{br} für $T = 1,7 \text{ K}$ dargestellt. Für die Auswertung bei $T = 200 \text{ K}$ wurde analog verfahren.

Aus der gateabhängigen Auswertung kann man nun die Spinrelaxationslänge L_s gegen die Diffusionskonstante $D = D_c = D_s$ auftragen. Józsa *et al.* zeigten in [37], dass ein linearer Zusammenhang zwischen L_s und D in einer Monolage Graphen

**Abbildung 9.15:**

“Normales“ D_c aus der Einstein-Relation berechnet und D_c^{br} infolge einer verbreiterten DOS aufgetragen gegen die Ladungsträgerdichte n bei $T = 1,7 \text{ K}$. Die blauen Kästchen geben die jeweiligen Diffusionskonstanten an, die zum Fitten der Hanle-Kurven verwendet wurden.

auf einen Spinrelaxationsmechanismus nach Elliot-Yafet zurückgeführt werden kann. Genau dieselbe Tendenz konnte auch bei dieser Probe **B** sowohl bei $T = 200 \text{ K}$ als auch bei $T = 1,7 \text{ K}$ gefunden werden (siehe Abb. 9.16). Wie bereits in Kapitel 5 diskutiert, kann aufgrund der direkten Proportionalität zwischen L_s und D aber nur auf eine Elliot-Yafet-artige Spinrelaxation geschlossen werden, da man auch das Quadrat der Fermienergie E_F bzw. die Ladungsträgerdichte n mit in die Analyse einbeziehen muss [114, 115]. Die Variation der Ladungsträgerdichte, wie hier über die Gatespannung, schließt nämlich ein großes Spektrum an verschiedensten mikroskopischen Mechanismen ein, die alle einen Elliot-Yafet-Mechanismus hervorrufen können. Beispiele hierfür sind eine kurzreichweitige und resonante Streuung, Phononen-Streuung oder auch inhomogene Rashba-Felder [116].

Aus diesem Grund ist in Abbildung 9.17 τ_s als Funktion von $n \cdot \tau_p$ für Löcher und Elektronen aufgetragen, wobei $\tau_p = 2D_c/v_F$ die Impulsrelaxationszeit bezeichnet. Man erkennt zwar einen leichten Anstieg von τ_s mit zunehmenden τ_p , aber bei genauerem Betrachten stellt man fest, dass der lineare Fit nicht durch den Ursprung verläuft. Die Gleichung (5.13), die für den Elliot-Yafet-Mechanismus steht, wird also nicht erfüllt. Zusammenfassend kann man sagen, dass ein exakt proportionales Verhalten nicht beobachtet werden konnte. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass man in Graphen komplexere Relaxationsmechanismen hat, die sich im Allgemeinen aus einer Kombination aus EY- und DP-artiger Spinrelaxation zusammensetzen.

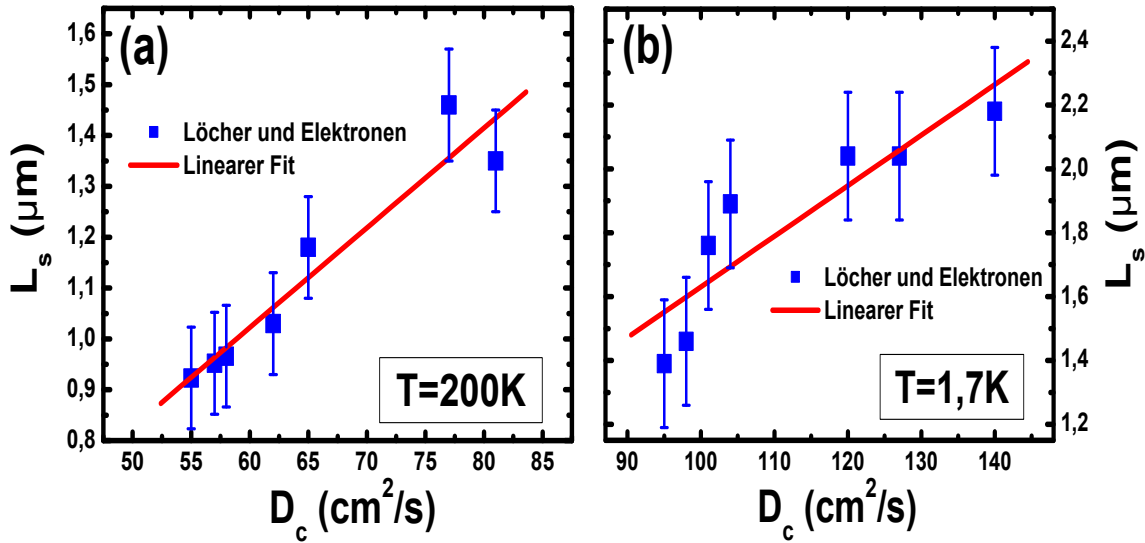


Abbildung 9.16:

(a) Linearer Zusammenhang der Spinrelaxationslänge $L_s = \sqrt{D_s \tau_s}$ und $D_c \propto \tau_p$ bei $T = 200\text{ K}$ und für (b) bei $T = 1,7\text{ K}$. Nach [37] kann diese Beziehung auf einen EY-Spinrelaxationsmechanismus zurückgeführt werden. Diese Aussage muss aber revidiert werden (siehe Text).

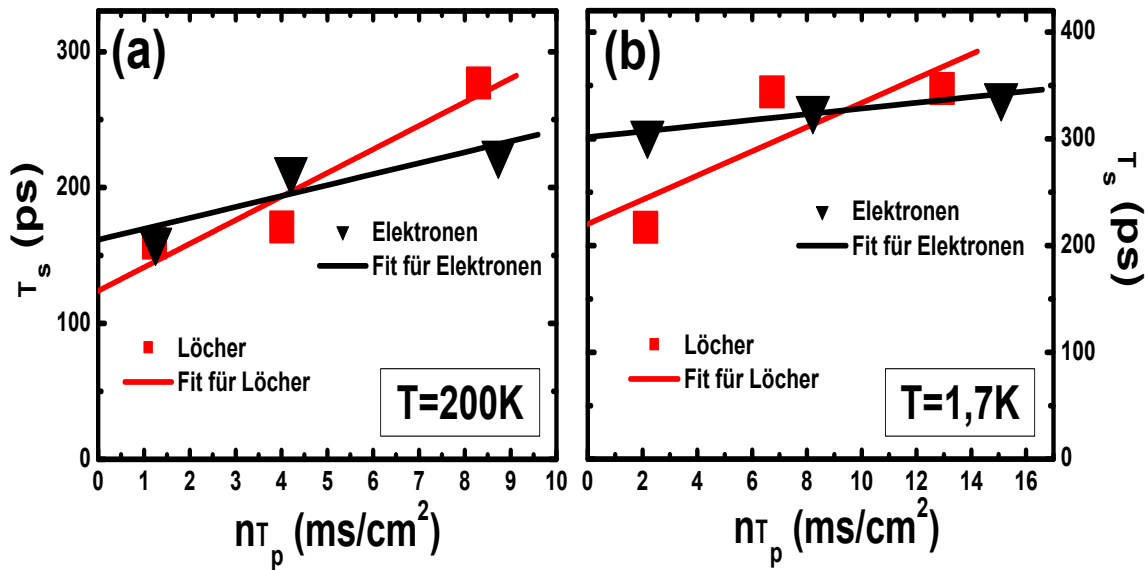


Abbildung 9.17:

Die Spinrelaxationszeit τ_s aufgetragen gegen $n \cdot \tau_p$ bei (a) für $T = 200\text{ K}$ und bei (b) für $T = 1,7\text{ K}$ für Elektronen und Löcher. Die linearen Fits sind keine Ursprungsgeraden und deuten somit nur auf eine EY-artige Spinrelaxation hin.

In [116] und [144] konnte gezeigt werden, dass eine Streuung speziell an geladenen Störstellen keinen Einfluss auf die Spinlebensdauer in Graphen hat und als möglicher dominierender Mechanismus für eine Elliot-Yafet Spinrelaxation ausgeschlossen werden kann. Es konnten hier zwar durch Anlagerungen von Nanopartikeln und einer in situ Desposition von Magnesiumadsorbaten die Beweglichkeiten (somit auch τ_p) beeinflusst werden, nicht aber die Spinrelaxationszeiten bei konstanter Ladungsträgerdichte n . Ein ähnliches Experiment, wie eben angesprochen, wurde auch hier bei dieser Probe **B** durchgeführt und ist in Abbildung 9.18 dargestellt.

Um mögliche Relaxationsquellen, wie gerade erwähnt, auszuschließen, wurde die Ladungsträgerdichte bei $n = 0,54 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ konstant gehalten und nur die Temperatur T verändert. Durch diese Prozedur konnte man die Beweglichkeiten und daher auch die Impulsstreuzeiten verändern. Die schwarzen Messwerte für die Spinlebensdauer τ_s wurden aus einem Experiment ermittelt, bei dem nur die Temperatur von $T = 1,7 \text{ K}$ bis $T = 140 \text{ K}$ variiert wurde. Da bei diesem Versuch die aus einem Gatesweep ermittelten Beweglichkeiten nur schwach temperaturabhängig sind, liegen alle Werte sehr dicht zusammen. Um einen größeren Bereich abdecken zu können, wurden deswegen auch die Spinrelaxationszeiten hinzugefügt, die an verschiedenen Tagen gemessen worden sind (blaue Messwerte). Die größeren Unterschiede in τ_p können im Prinzip dadurch erklärt werden, dass die Probe sich durch das zwischen-

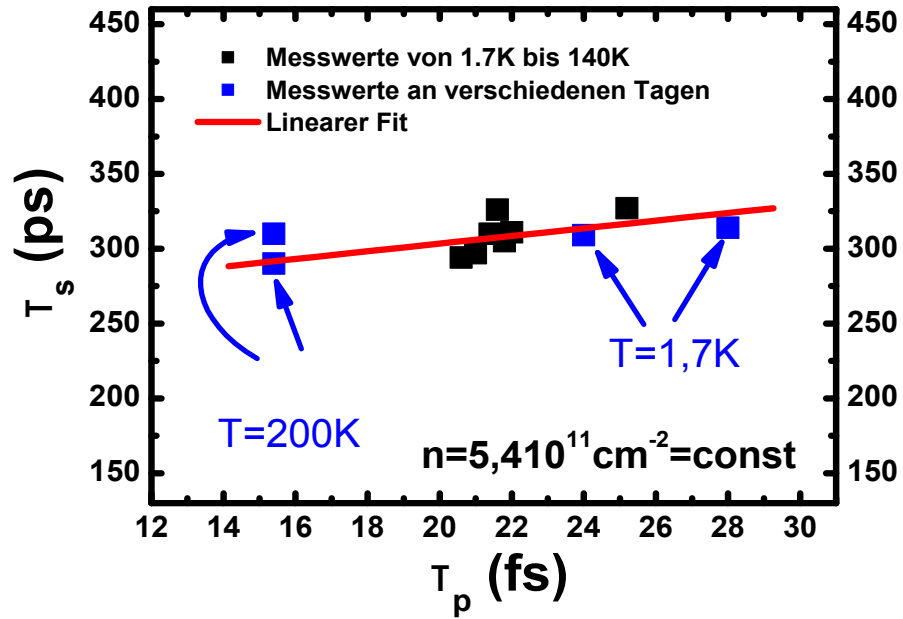


Abbildung 9.18:

Abhängigkeit der Spinrelaxationszeit τ_s von der Impulsstreuzeit τ_p bei konstanter Ladungsträgerdichte n und unterschiedlichen Temperaturen T . Die blauen Messpunkte wurden aus Hanle-Kurven an verschiedenen Tagen extrahiert. τ_s ist nur schwach von einer temperaturinduzierten Änderung von τ_p abhängig.

zeitliche Abkühlen und Aufheizen an den jeweiligen Tagen stärker veränderte. Dadurch ist auch ein Vergleich der Messwerte nicht so einfach. Man kann aber trotzdem sagen, dass τ_s nur eine sehr schwache Abhängigkeit von einer temperaturinduzierten Änderung der Impulsstreuzeit zeigt. Wird durch eine erhöhte Temperatur die Möglichkeit der Streuung an Phononen verstärkt, so scheint dieser Effekt nur einen kleinen Einfluss auf die Spinrelaxation in Graphen zu haben [8]. Ob und wie stark sich andere Relaxationsmechanismen, wie z. B. Streuung an geladenen Störstellen, durch die Temperatur ändern und somit auf die Spinlebensdauer auswirken können ist allerdings noch unklar und es bedarf weiterer Experimente und Untersuchungen.

Da bis jetzt nicht genau geklärt werden konnte, welcher Spinrelaxationsmechanismus dominiert, wird im Folgenden die Spinrelaxationsrate $1/\tau_s$ gegen die Ladungsträgerdichte n aufgetragen, um so die gefundenen Daten mit dem Modell der resonanten Streuung an magnetischen Momenten nach Kochan *et al.* [125] vergleichen zu können (siehe Kapitel 5.6).

In Abbildung 9.19 sind die aus den Hanle-Kurven extrahierten Spinrelaxationsraten für die Temperaturen $T = 200$ K und $T = 1,7$ K dargestellt. Man erkennt, dass $1/\tau_s$ mit zunehmender Ladungsträgerdichte n genau wie in [125] abnimmt.

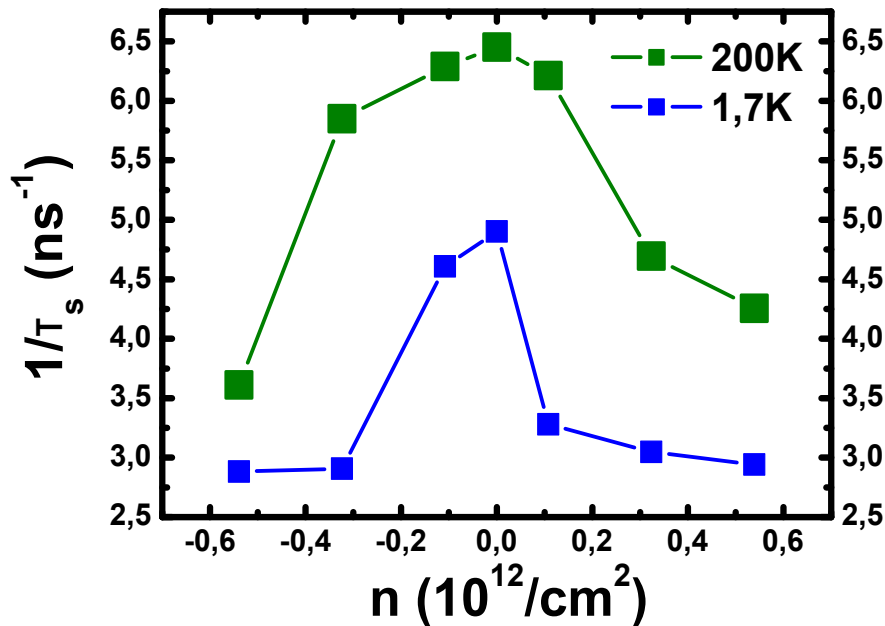


Abbildung 9.19:

Spinrelaxationsrate $1/\tau_s$ aufgetragen gegen Ladungsträgerdichte n für die verschiedenen Temperaturen $T = 1,7$ K und $T = 200$ K. Die Rate ist bei tieferen Temperaturen kleiner, die Spinlebensdauer somit höher. $1/\tau_s$ nimmt mit zunehmender Ladungsträgerdichte aufgrund einer erhöhten Abschirmung magnetischer Defekte ab.

Da die magnetischen Verunreinigungen bei einer größeren Ladungsträgerdichte besser abgeschirmt werden können, ist das beobachtete Verhalten in Abbildung 9.19 also ein erstes Indiz, das für eine vorhandene resonante Streuung an magnetischen Defekten spricht.

An dieser Stelle ist es nun interessant, ob die experimentell gefundenen Spinrelaxationsraten in Abbildung 9.19 mit der Theorie nach [125] reproduziert werden können und ob die daraus extrahierten Parameter, wie z. B. die Bedeckungsrate η der magnetischen Momente, realistisch sind und mit den Werten der van Wees Gruppe zumindest in der Größenordnung übereinstimmen. Des Weiteren stellt sich die Frage, wie das Modell der resonanten Streuung modifiziert werden muss, um die Daten bei den verschiedenen Temperaturen $T = 200$ K und $T = 1,7$ K erklären zu können.

Aus diesem Grund wurden die experimentellen Werte von Dr. Denis Kochan aus der theoretischen Gruppe um Prof. Dr. Jaroslav Fabian mit der Theorie der resonanten Streuung gefittet. Bei diesen durchgeführten Fits wurden die gleichen Fitparameter⁴⁵ wie in [125] verwendet. Die Temperaturabhängigkeit wurde durch die Annahme modelliert, dass bei tiefen Temperaturen aufgrund der geringeren thermischen Energie $k_B T$ weniger magnetische Momente zur Verfügung stehen, die mit den injizierten Spins wechselwirken können. Anders formuliert bedeutet dies, dass mit abnehmender Temperatur auch die Anzahl an Spin-Flip aktiven magnetischen Verunreinigungen

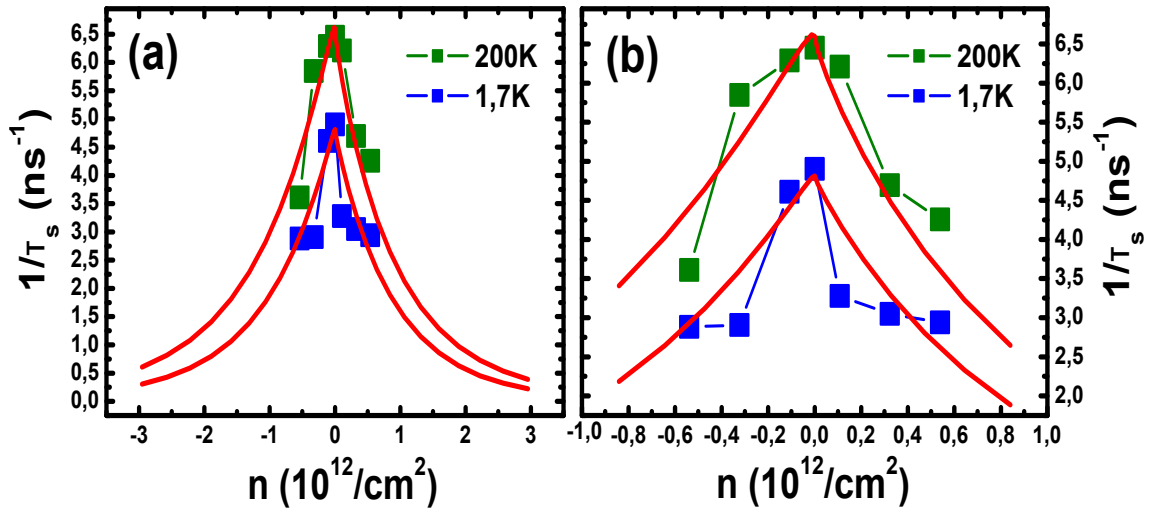


Abbildung 9.20:

(a) Spinrelaxationsrate $1/\tau_s$ aus Abbildung 9.19 aufgetragen gegen die Ladungsträgerdichte n mit den zugehörigen Fits (rote Kurven) nach dem Modell der resonanten Streuung an magnetischen Defekten. (b) Vergrößerter Ausschnitt von (a).

⁴⁵Nur die Austauschenergie J wurde verändert. In diesem Fall liegt sie bei $J = -0,2$ eV (antiferromagnetisch).

abnimmt. Außerdem wurde die gleiche energetische Verbreiterung von 75 meV der Zustandsdichte am Dirac-Punkt in den Fits berücksichtigt, wie bereits zuvor bei der Auswertung der gateabhängigen Hanle-Kurven (vgl. Abb. 9.15).

In Abbildung 9.20 sind nun die gleichen Relaxationsraten wie in Abbildung 9.19 dargestellt, jetzt allerdings mit den jeweiligen dazugehörigen Fitkurven. Man erkennt, dass die Spinrelaxationsraten gut durch die gefitteten Kurven wiedergegeben werden. Der Anteil an freien magnetischen Momenten pro Kohlenstoffatom beträgt in diesem Fall $\eta \approx \frac{1}{17}$ ppm für $T = 1,7$ K und $\eta \approx \frac{1}{7}$ ppm für $T = 200$ K. Da in [125] die experimentellen Daten der van Wees Gruppe mit einem Wert von $\eta \approx \frac{1}{3}$ ppm erklärt werden konnten, kann man sagen, dass die ermittelten Bedeckungsraten bei den hier gemessenen Temperaturen realistisch und physikalisch sinnvoll erscheinen. Das Modell der resonanten Streuung an magnetischen Defekten ist also auch bei den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen gerechtfertigt. Dieses Modell sollte daher in Zukunft für die Diskussion um mögliche Spinrelaxationsmechanismen in Graphen immer mit in Betracht gezogen werden.

10 Auswertung zu epitaktischem Graphen auf SiC

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse von Spinpräzessionsmessungen (Hanle-Effekt) vorgestellt, die sowohl in der Dreipunktgeometrie als auch in der nichtlokalen Messkonfiguration erzielt worden sind (vgl. hierzu [104]). Das dafür zugrunde liegende Materialsystem besteht aus epitaktischem Graphen auf SiC, welches bereits in Kapitel 2 näher behandelt wurde. Die entsprechenden Messungen wurden jeweils vor und nach einem Temperschritt bei einer Temperatur von $T = 150\text{ °C}$ in einem Vakuum durchgeführt und miteinander verglichen. Es zeigte sich, dass nach dem Tempern⁴⁶ der ganzen Spintransportprobe die Spinrelaxationslänge L_s um einen Faktor zwei und die Spinrelaxationszeit τ_s um einen Faktor vier reduziert wurden, im Vergleich zu den Werten vor dem Tempern. Eine dabei auftretende Diskrepanz zwischen Spin- und Ladungsdiffusionskonstante kann wie bei Maassen et al. in [48] und McCreary et al. in [122] durch einen erhöhten effektiven g -Faktor g_{eff} aufgelöst werden. Wie im Folgenden gezeigt wird, kann $g_{\text{eff}} > 2$ aufgrund seiner gemessenen Temperaturabhängigkeit ($\propto 1/T$) auf paramagnetische Momente zurückgeführt werden, die durch den zusätzlichen Temperschritt induziert worden sind.

10.1 Spinpräzessionsmessungen und Transportmessungen an einer Referenzprobe

In Abbildung 10.1 sind typische Spinpräzessionsmessungen gezeigt, die in einer Dreipunktgeometrie und simultan in einer nichtlokalen Messanordnung mit einem senkrechten Magnetfeld B_z und einem Injektionsstrom von $I = 10\text{ }\mu\text{m}$ gemessen worden sind. Aus beiden Messmethoden, die bereits in Kapitel 5 näher diskutiert wurden (vgl. hierzu die Abbildungen 5.6 und 5.7), lassen sich wichtige Informationen, wie z. B. die Spinlebensdauer τ_s , ermitteln. Die Messungen wurden unmittelbar nach der Herstellung der verwendeten Spininjektionsprobe bei einer Temperatur von $T = 1,7\text{ K}$ durchgeführt (zur Herstellung siehe Kapitel 7.5). Der aus einer Vierpunktmessung ermittelte Schichtwiderstand dieser Probe beträgt $R_s = 1,5\text{ k}\Omega$. Aus den Fits (rote Kurven in Abb. 10.1) der Messungen mit den Gleichungen (5.10) und (5.11) erhält man eine relativ große Spininjektionseffizienz von über 25 % und

⁴⁶im Englischen: annealing

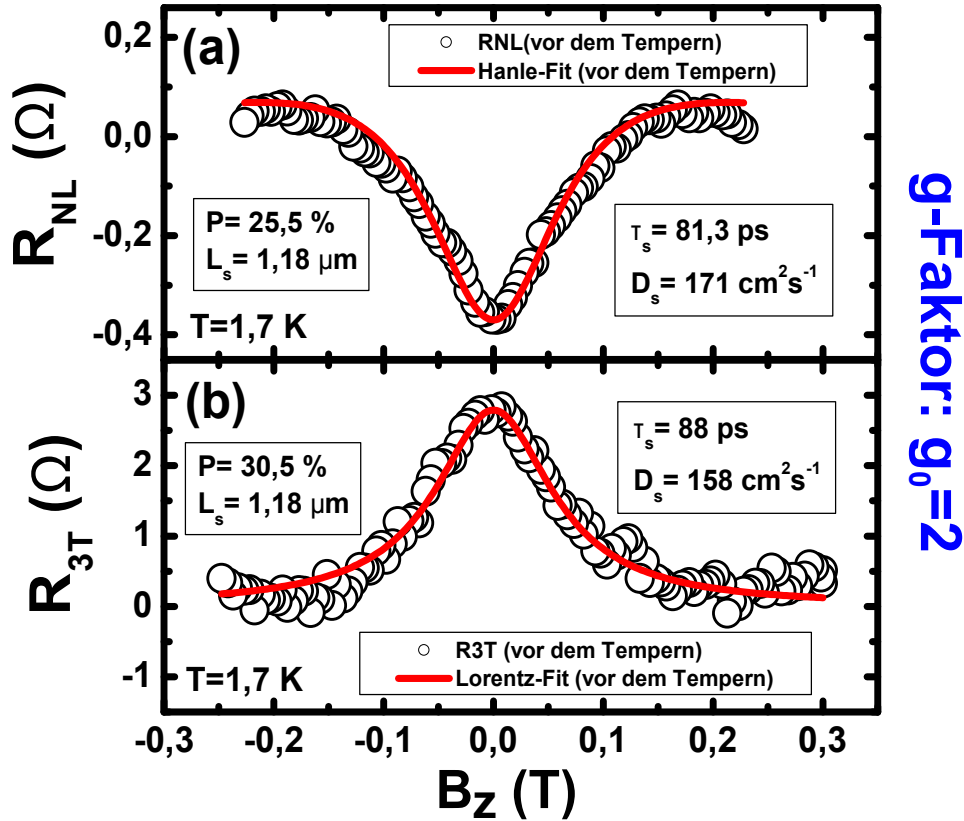


Abbildung 10.1:

(a) Hanle-Spinpräzessionsmessung gemessen in nichtlokaler Geometrie mit dazugehörigem Fit (rot). (b) Hanle-Spinpräzessionsmessung gemessen in einer Dreipunktmessanordnung mit dazugehörigem Fit (rot). Beide Messungen sind unmittelbar nach der Probenherstellung gemessen worden, ohne einen zusätzlichen Temperschnitt.

Werte für die Spinrelaxationszeit τ_s von rund 80 ps. Damit ist τ_s etwas geringer im Vergleich zu den Werten, die in exfoliierten Graphenflocken gefunden worden sind. Die hier ermittelte Spinlebensdauer liegt aber immer noch in der Größenordnung von $\sim 100 \text{ ps}$, ganz im Gegensatz zu den Werten von einigen $100 \mu\text{s}$, die indirekt aus *lokalen* Messungen in epitaktischem Graphen extrahiert wurden (siehe [146]).

Da die Amplituden bei beiden Messungen in Abbildung 10.1 durch das Produkt L_s und P^2 bestimmt werden, sind diese Parameter keine unabhängigen Größen beim Fitten der experimentellen Kurven. Um diese Problematik zu umgehen, wurde bei dieser Auswertung die Spinrelaxationslänge $L_s = 1,18 \mu\text{m}$ aus dem exponentiellen Abfall der beiden Spinsignale $R_{3T}(B_z = 0)$ mit Abstand $L = 0 \mu\text{m}$ und $R_{NL}(B_z = 0)$ mit Abstand $L = 2 \mu\text{m}$ abgeschätzt und schließlich in den Fits festgehalten. Auf diese Weise erhält man physikalisch sinnvolle Werte für die Spinrelaxationszeit τ_s und die Spininjektionseffizienz P , da beide Größen nun freie, voneinander unabhängige Fitparameter sind. Die Spindiffusionskonstante D_s wurde über $D_s = L^2/\tau_s$ berech-

net und hat einen Wert bei der nichtlokalen Messung von $D_s = 171 \text{ cm}^2/\text{s}$. Aus Abbildung 10.1 kann man außerdem erkennen, dass die Ergebnisse für τ_s , P und D_s bei beiden Messmethoden nahezu identisch sind. Dies zeigt, dass die gemessenen Signale auf eine erfolgreiche elektrische Spininjektion in das epitaktische Graphen zurückzuführen sind. Allerdings sei an dieser Stelle betont, dass die aus der 3T-Messkonfiguration extrahierte Spinrelaxationszeit etwas unterschätzt wird, da streng genommen nur bei sehr breiten ferromagnetischen Elektroden ($W \gg L_s$) eine Lorentz-Kurve erwartet wird [105]. Die etwas größeren Unterschiede in P lassen sich im Prinzip durch AMR-Beiträge in der Größenordnung von $0,5 \Omega$ bei den Dreipunktmessungen erklären.

Wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln diskutiert, spielt der Zusammenhang zwischen den Spin- und Ladungsdiffusionskonstanten eine entscheidende Rolle bei der Interpretation der gemessenen Daten. Da der Spin an das Elektron gekoppelt ist, kann man im Allgemeinen sagen, dass bei gleichen Diffusionskonstanten ($D_s = D_c$) die aus einem standardmäßigen Hanle-Fit (mit $g_0 = 2$) extrahierten Parameter physikalisch sinnvoll und glaubwürdig sind. Bei unterschiedlichen Werten hingegen ($D_s < D_c$) muss der g -Faktor als freier Fitparameter mitberücksichtigt werden. In diesem Fall können lokalisierte Zustände im Bufferlayer von epitaktischem Graphen oder auch magnetische Momente in hydrogeniertem Graphen zu einem erhöhten effektiven Landé-Faktor führen (vgl. Kapitel 6). Die genaue Analyse des Spintransports ist also bestens dafür geeignet, um lokalen Nanomagnetismus von verschiedenen Materialien, insbesondere von Graphen, zu untersuchen.

Aus diesen Gründen wurde auch bei der folgenden Auswertung die gemessene Spindiffusionskonstante mit der Ladungsdiffusionskonstante verglichen. Da man aber bei epitaktischen Graphenproben auf SiC, im Gegensatz zu exfolierten Graphenflocken auf SiO₂, kein Backgate zur Verfügung hat, können die relevanten Größen für $D_c = \frac{\hbar v_F}{2e} \sqrt{n\pi} \mu$ wie die Ladungsträgerdichte n oder die Beweglichkeit μ nicht direkt gemessen werden. Deswegen wurde eine Referenzprobe (RP) mit vier Pd-Kontakten, jeweils an den Ecken der Probe, hergestellt. Sie stammt aus dem gleichen, identisch gewachsenen Graphenmaterial wie die gemessene Spintransportprobe. Auch auf dieser RP wurde AlO_x mit der gleichen gekühlten Herstellungsmethode analog zu den Tunnelbarrieren der Spintransportprobe aufgebracht, um so die gleichen Ausgangsbedingungen zu schaffen. Mit der RP konnte man den Schichtwiderstand R_s über die van der Pauw-Methode und die Ladungsträgerdichte n über Hall-Messungen ermitteln. Als nächstes wurde mit der Drude-Formel die Beweglichkeit $\mu = (R_s n e)^{-1}$ berechnet, wodurch zum Schluss die Ladungsdiffusionskonstante D_c der Referenzprobe mit den ermittelten Werten von n und μ bestimmt werden konnte.

Aus einem Vergleich der beiden Diffusionskonstanten von der Spintransportprobe ($D_s = 171 \text{ cm}^2/\text{s}$) und von der Referenzprobe ($D_c = 158 \text{ cm}^2/\text{s}$) sieht man, dass D_s und D_c ähnliche Werte haben. Man kann also sagen, dass die aus den Hanle-Fits extrahierten Größen (mit $g_0 = 2$) in einem vernünftigen Bereich liegen. Es deutet zu diesem Zeitpunkt nichts auf mögliche lokalisierte Zustände bzw. magnetische Momente hin. Die Annahme von $g_0 = 2$ für freie Elektronen ist gerechtfertigt.

Um der Frage auf den Grund zu gehen, ob man mit einem zusätzlichen Temper-schritt Paramagnetismus in epitaktisches Graphen auf SiC erzeugen kann, wurde die Spintransportprobe aus dem Kryostaten genommen und für 15 Minuten in einem Le-gierofen bei einer Temperatur von $T = 150\text{ °C}$ und einem Druck von $p \approx 10^{-2}\text{ mbar}$ getempert. Durch den niedrigen Druck konnte eine mögliche Interkalation der Puf-ferlage mit Wasserstoff, wie in [49, 50] beschrieben, vermieden werden. Danach wur-den die Spinpräzessionsmessungen bei $T = 1,7\text{ K}$ wiederholt (vgl. Abb. 10.2). Aus einem Hanle-Fit mit demselben g -Faktor wie vor dem Tempern ($g_0 = 2$) konnte überraschenderweise eine etwas erhöhte Spinlebensdauer von $\tau_s = 95\text{ ps}$ und eine drastisch reduzierte Spindiffusionskonstante von $D_s = 37\text{ cm}^2/\text{s}$ (Faktor 5) in der nichtlokalen Geometrie gefunden werden. Der Schichtwiderstand der Spintransport-probe stieg nur leicht auf $R_s = 1,7\text{ k}\Omega$ infolge des durchgeführten Temperschriffs an.

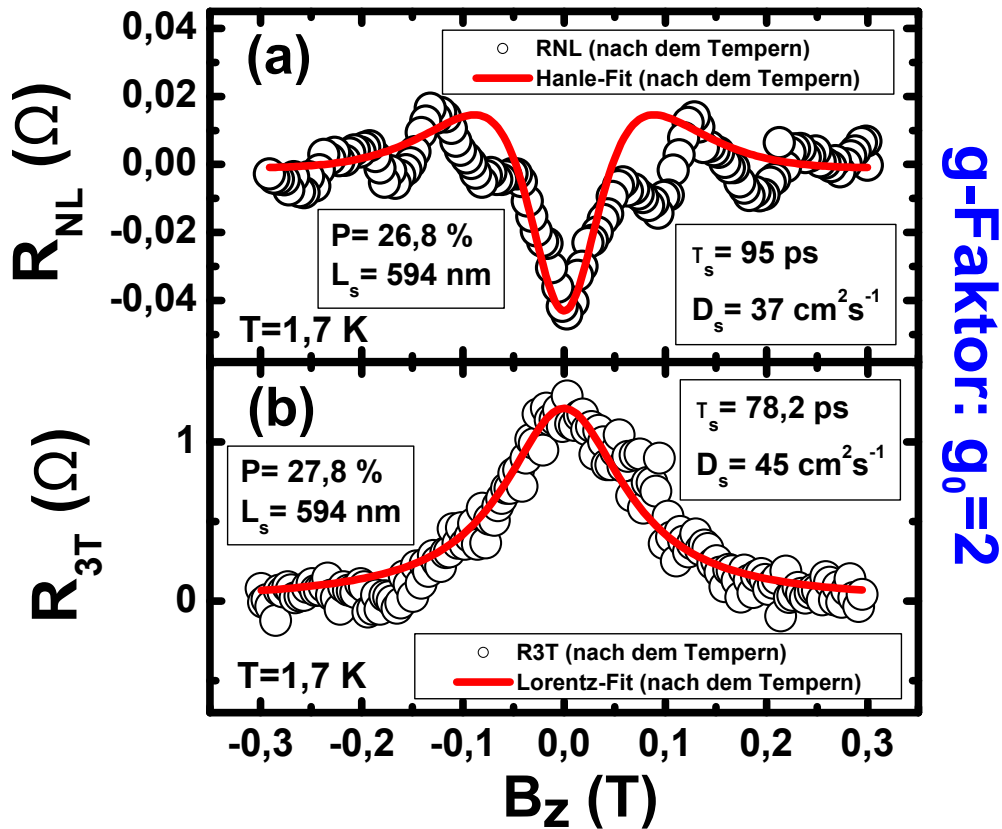


Abbildung 10.2:

(a) Hanle-Spinpräzessionsmessung gemessen in einer nichtlokalen Geometrie mit dazugehörigem Fit (rot). (b) Hanle-Spinpräzessionsmessung gemessen in einer Dreipunktmessanordnung mit dazugehörigem Fit (rot). Beide Messungen sind nach einem zusätzlichen Tempersschritt gemessen worden. Die angegebenen Werte sind aus dem standardmäßigen Hanle-Fit mit $g_0 = 2$ extrahiert worden.

Abbildung 10.2 zeigt die nach dem Tempern durchgeführte Spinpräzessionsmessung. Die kleinen Oszillationen in der nichtlokalen Hanle-Kurve bei höheren Magnetfeldern entsprechen phasenkohärenten Beiträgen, da sie bei höheren Temperaturen wieder verschwinden (vgl. Abb. 10.5). Sie spielen in der weiteren Diskussion keine Rolle und können daher vernachlässigt werden. Werden die Injektor- (A) und Detektorelektrode (B) bei diesem Experiment vertauscht, dann ist die Abnahme von D_s deutlich stärker (ca. Faktor 10). Dieser Unterschied kann im Prinzip auf Inhomogenitäten im Schichtwiderstand aufgrund der AlO_x -Deposition zurückgeführt werden. Dieses Verhalten wurde auch bei der Referenzprobe beobachtet.

Die dazugehörige Spinrelaxationslänge $L_s = 595$ nm wurde wieder aus dem exponentiellen Abfall der beiden Spinsignale (maximale Amplitude) $R_{3T}(B_z = 0)$ und $R_{NL}(B_z = 0)$ bestimmt und bei den Fits als Konstante festgehalten. L_s nahm im Vergleich zu vor dem Tempern um ungefähr die Hälfte ab. Diese Tatsache spiegelt sich auch in der kleineren absoluten Höhe beider Amplituden in Abbildung 10.2 wider.

Zusammenfassend sei an dieser Stelle erwähnt, dass durch das Tempern sehr geringe Werte für D_s beobachtet wurden, genau wie bei Maassen *et al.* in [121], die auch einen Tempersschritt anwenden. Hier wurde allerdings das Tempern *vor* der Probenherstellung und auch bei höheren Temperaturen (~ 400 °C) durchgeführt [147]. Ziel war es hier, die Graphenoberfläche zu reinigen, um die Qualität der Proben zu erhöhen.

So wie es scheint, hat das Tempern also einen großen Einfluss auf den Spintransport und es stellt sich nun die Frage, ob die stark reduzierte Spindiffusionskonstante durch eine ähnliche Abnahme der Ladungsdiffusionskonstante (wegen $D_c = D_s$), also mit einer modifizierten Ladungsträgerdichte bzw. Beweglichkeit, erklärt werden kann, oder ob das Tempern nur die induzierte Spinakkumulation beeinflusst. Deswegen wurde auch bei der Referenzprobe der exakt gleiche Tempersschritt durchgeführt, um anschließend wieder n und μ aus Hall- bzw. van der Pauw-Messungen für die Berechnung von D_c bestimmen zu können.

In Abbildung 10.3 sind Hall-Messungen mit einem senkrechten Magnetfeld B_z an der Referenzprobe jeweils vor und nach dem Tempersschritt dargestellt. Außerdem sind die Werte für den Schichtwiderstand R_s , die Beweglichkeit μ und die Ladungsträgerdichte n angegeben. Es zeigte sich, dass der angewandte Tempersschritt sehr wohl die Ladungsträgerdichte und den Schichtwiderstand modifizieren kann, wohingegen sich die Beweglichkeit kaum ändert. Aus diesem Grund wird sie in den folgenden Überlegungen als eine konstante Größe angesehen.

Überträgt man nun diese Ergebnisse auf die Spintransportprobe, dann kann der leichte Anstieg des Schichtwiderstands von $R_s = 1,5$ k Ω vor dem Tempern zu $R_s = 1,7$ k Ω nach dem Tempern nur durch eine geringe Abnahme der Ladungsträgerdichte zustande kommen (wegen $R_s = (ne\mu)^{-1}$). Da $D_c \propto \sqrt{n}$ bei konstanter Beweglichkeit μ ist, resultiert aus dem leicht erhöhten Schichtwiderstand eine etwas geringere Ladungsdiffusionskonstante von $D_c = 160$ cm²/s für die Spintransportprobe, die allerdings nicht die stark reduzierte Spindiffusionskonstante (extrahiert aus

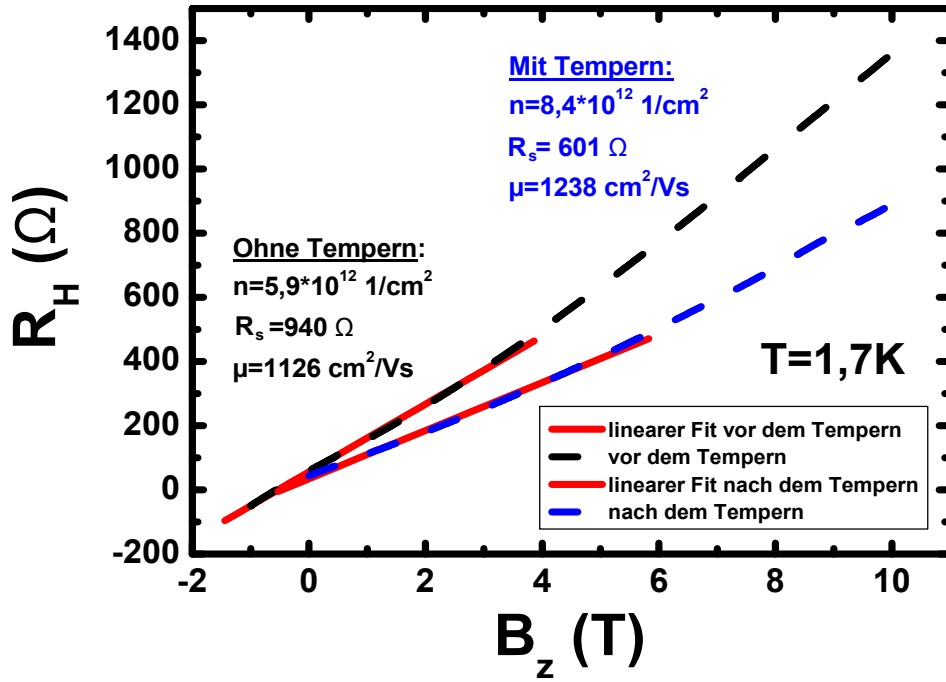


Abbildung 10.3:

Hall-Messung an der Referenzprobe vor und nach dem Tempersschritt mit den jeweiligen Werten für den Schichtwiderstand R_s , die Beweglichkeit μ und der Ladungsträgerdichte n mit einem angelegten senkrechten Magnetfeld B_z .

den Hanle-Kurven) erklären kann. Es ergibt sich schließlich folgende Situation für die Spintransportprobe: $D_c^{vor} \approx D_c^{nach} \gg D_s^{nach}$.

Wie bereits in Kapitel 6 ausführlich dargelegt, kann eine experimentell gefundene Diskrepanz zwischen D_s und D_c durch einen erhöhten g -Faktor aufgelöst werden. Um zu prüfen, ob dies auch bei diesen gemessenen Daten möglich ist, wurde bei den Fits in Abbildung 10.4 auch der g -Faktor als zusätzlicher freier Fitparameter mitberücksichtigt. Die Ladungsdiffusionskonstante D_c wurde analog zu den gerade vorgestellten Ergebnissen und Überlegungen aus den Hall-Messungen der Referenzprobe zu $D_c^{nach} = 160 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ abgeschätzt und in den Fits festgehalten. Somit gilt schließlich wieder $D_s = D_c$.

Man erkennt in Abbildung 10.4, dass die Spinpräzessionsmessungen nach dem Tempern auch mit einem erhöhten effektiven Landé-Faktor von $g_{eff} = 8$ reproduziert werden können. Die Spinlebensdauer $\tau_s = L_s^2/D_{s=c} = 22 \text{ ps}$ ist in diesem Fall um einen Faktor vier im Vergleich zu vor dem Tempern reduziert. In Tabelle 10.1 sind noch einmal alle extrahierten Werte für g , D_s und τ_s vor und nach dem Tempersschritt sowohl für Kontakt A als auch für Kontakt B als Injektorelektrode zusammengefasst (vgl. hierzu auch die Probengeometrie in Abb. 7.18).

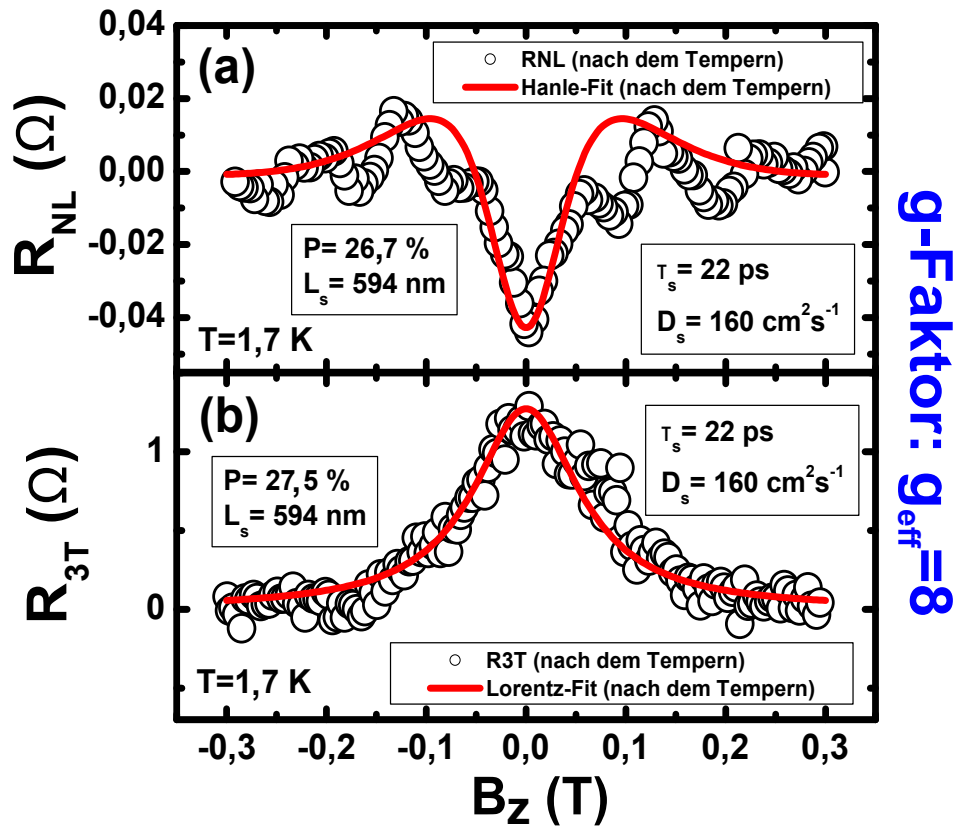


Abbildung 10.4:

(a) Hanle-Spinpräzessionsmessung gemessen in einer nichtlokalen Geometrie mit dazugehörigem Fit (rot). (b) Hanle-Spinpräzessionsmessung gemessen in einer Dreipunktmessanordnung mit dazugehörigem Fit (rot). Beide Messungen sind nach einem Temperschnitt gemessen worden. Hier wurde der g -Faktor zusätzlich als freier Fitparameter mitgenommen. $D_c^{nach} = 160 \text{ cm}^2/\text{s} = \text{const}$ wurde nach den Ergebnissen der Referenzprobe bestimmt.

Vor dem Tempern				Nach dem Tempern					
τ_s	D_s	g_0	Injektorelektrode	τ_s	D_s	g_0	τ_s	D_s	g_{eff}
81,3	171	2		95	37	2	22	160	8
108	208	2	B	165	21	2	22	160	11

Tabelle 10.1: D_s [cm^2/s], τ_s [ps] und g -Faktor vor und nach dem Temperschnitt für den Fall, dass entweder die ferromagnetische Elektrode A bzw. B als Injektorkontakt bei $T = 1,7 \text{ K}$ verwendet wird. Nach dem Tempern können die Spinpräzessionsmessungen auch mit einem erhöhten effektiven g -Faktor $g_{eff} > g_0$ angefittet werden.

Man kann an dieser Stelle der Analyse festhalten, dass die gemessenen Hanle-Kurven entweder durch einen großen Unterschied von $D_s^{nach} \ll D_c^{nach}$ oder durch einen effektiven Landé-Faktor $g_{eff} > 2$ erklärt werden können, da beide Gleichungen (5.10) und (5.11) unter der folgenden Transformation $D \rightarrow c\tilde{D}$, $\tau_s \rightarrow \tilde{\tau}_s/c$ und $g \rightarrow c\tilde{g}$ mit einer Konstanten c invariant sind.

Da $D_s^{nach} \ll D_c^{nach}$ physikalisch keinen Sinn ergibt (Spin und Ladung sind gekoppelt) und die Transporteigenschaften kaum durch den durchgeführten Tempersschritt beeinflusst worden sind, spricht der erhöhte g -Faktor, genau wie in Kapitel 6 beschrieben, entweder für lokalisierte Zustände in der Pufferlage des epitaktischen Graphens oder eben auch für magnetische Momente. Diese beiden Möglichkeiten wirken *ausschließlich* auf die induzierte Spinakkumulation und können somit nur die Spintransportparameter modifizieren. Um zu klären, welches Modell für den hier beobachteten erhöhten g -Faktor Gültigkeit besitzt, wurde der Spintransport zusätzlich temperaturabhängig untersucht.

In Abbildung 10.5 sind nichtlokale Hanle-Kurven für verschiedene Temperaturen dargestellt, die alle nach dem Tempersschritt durchgeführt wurden. Man kann erkennen, dass die bereits angesprochenen Oszillationen in R_{NL} für $T = 1,7$ K bei größeren Temperaturen verschwinden. Sie können also durch phasenkohärente Beiträge erklärt werden und spielen daher keine Rolle bei der Interpretation der durch-

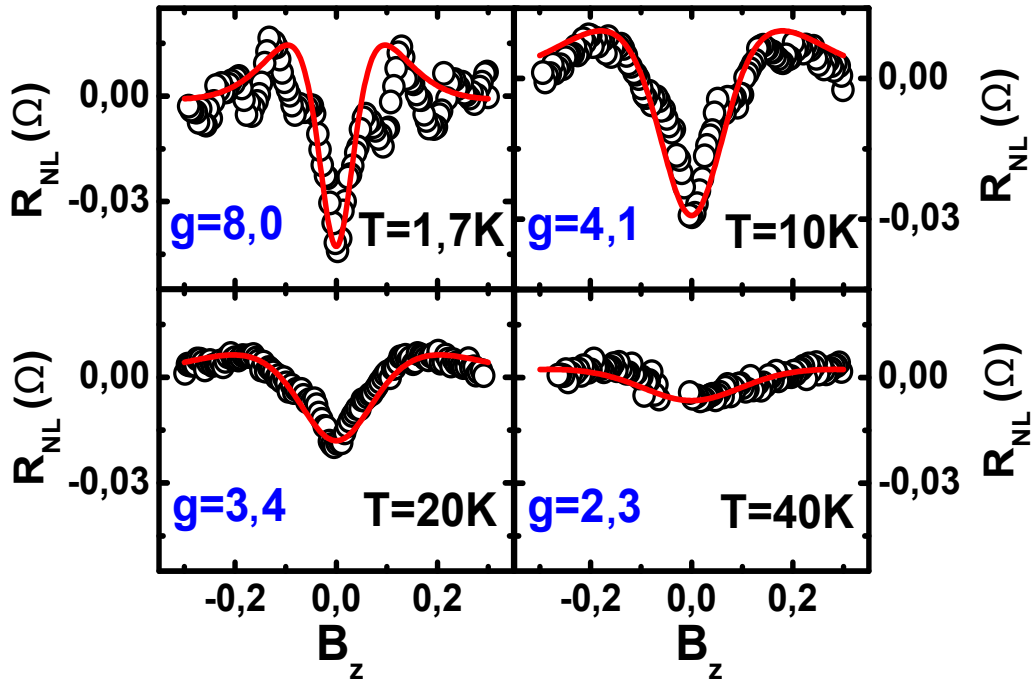


Abbildung 10.5:

Nichtlokale temperaturabhängige Hanle-Messungen mit dem g -Faktor als zusätzlichen freien Fitparameter.

geführten Messungen. Die sukzessiv abnehmende Amplitude der Hanle-Kurven kann zum einen durch eine reduzierte Spinrelaxationslänge L_s und zum anderen durch eine verringerte Spininjektionseffizienz P bei steigenden Temperaturen erklärt werden. Dabei wurden die Fits analog zu der im Vorherigen beschriebenen Methode mit festem L_s und $D_s = D_c$ durchgeführt, um so den g -Faktor und P *unabhängig* voneinander bestimmen zu können.

Um der Tatsache Rechnung zu tragen, dass die Ladungsdiffusionskonstante D_c auch von der Temperatur abhängt ($D_c = D_c(T)$), wurde sowohl die Ladungsträgerdichte n und die Beweglichkeit μ der Referenzprobe (vgl. Abb. 10.6) als auch der Schichtwiderstand R_s der Spintransportprobe temperaturabhängig untersucht. Aus diesen Messungen geht hervor, dass die Ladungsträgerdichte n der Referenzprobe kaum von der Temperatur beeinflusst wird, ganz im Gegensatz zur Beweglichkeit μ , die mit zunehmender Temperatur abnimmt (siehe Abb. 10.6).

Eine Änderung des Schichtwiderstands $R_s = (ne\mu)^{-1}$ bezüglich der Temperatur beruht also in diesem Fall *ausschließlich* auf einer Änderung der Beweglichkeit μ . Aus der gemessenen Temperaturabhängigkeit des Schichtwiderstands⁴⁷ R_s der Spin-

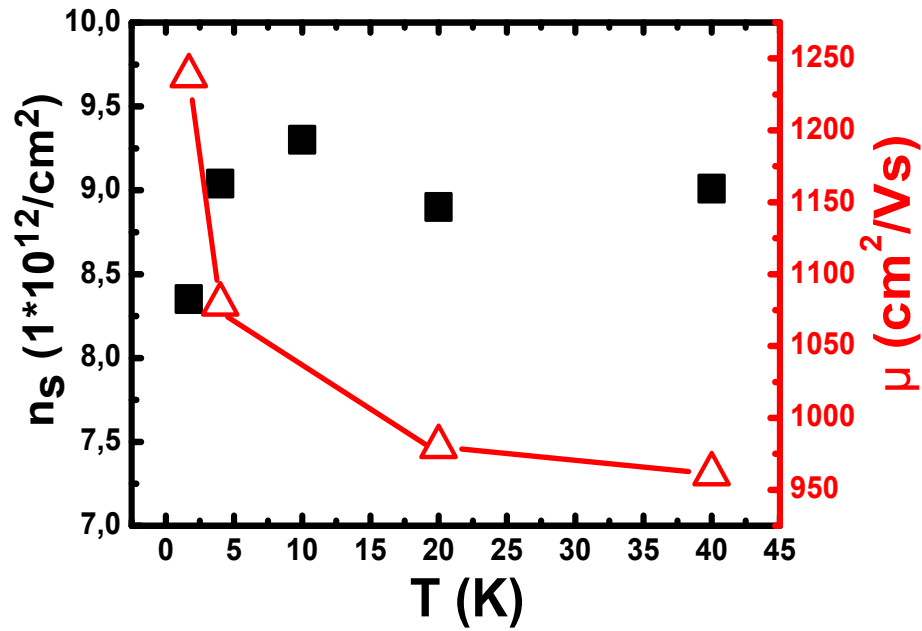


Abbildung 10.6:

Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerdichte n und der Beweglichkeit μ von der Referenzprobe.

⁴⁷ R_s steigt bei der Spintransportprobe von 1,7 k Ω bei $T = 1,7$ K auf 2,16 k Ω bei $T = 40$ K um einen Faktor 1,27 an. Diese Erhöhung wird aufgrund der Ergebnisse der Referenzprobe (Abb. 10.6) auf eine reduzierte Beweglichkeit μ zurückgeführt. Da $D_c \propto \mu$ ist, reduziert sich D_c um den gleichen Faktor.

transportprobe kann man so bei konstanter Ladungsträgerdichte n die Änderung der Beweglichkeit μ bestimmen. Auf diese Weise kann man schließlich die Ladungsdiffusionskonstante über $D_c(T) \propto \mu(T)$ modellieren. Mit $D_c(T) = D_s(T)$ und festem L_s bei der jeweiligen Temperatur kann man auf diese Weise wieder die Fitparameter bei den Hanle-Kurven auf den g -Faktor und P einschränken.

Das Besondere an diesen temperaturabhängigen nichtlokalen Messungen in Abbildung 10.5 sind die abnehmenden g -Faktoren bei zunehmender Temperatur. Sind beispielsweise magnetische Momente der Ursprung des erhöhten effektiven g -Faktors g_{eff} , dann kann die Temperaturabhängigkeit von $g_{eff} > 2$ im Rahmen des Modells nach McCreary *et al.* [122] durch folgende Formel⁴⁸ beschrieben werden [104]:

$$g_{eff}(T) = g_0 + \frac{g_0 \eta_M A_{ex}}{k_B T} \quad (10.1)$$

Die Gleichung (10.1) entspricht der genäherten Brillouin-Funktion für ein paramagnetisches Spin-1/2-Material bei kleinen Magnetfeldern. A_{ex} ist die Austauschkopplung, η_M die Bedeckungsrate der magnetischen Momente, k_B die Boltzmann-Konstante und $g_0 = 2$ der Landé-Faktor für freie Elektronen.

Wie in Abbildung 10.7 zu erkennen ist, lassen sich die aus den Hanle-Kurven ermittelten g -Faktoren aus Abbildung 10.5 mit Gleichung (10.1) beschreiben. Die hier

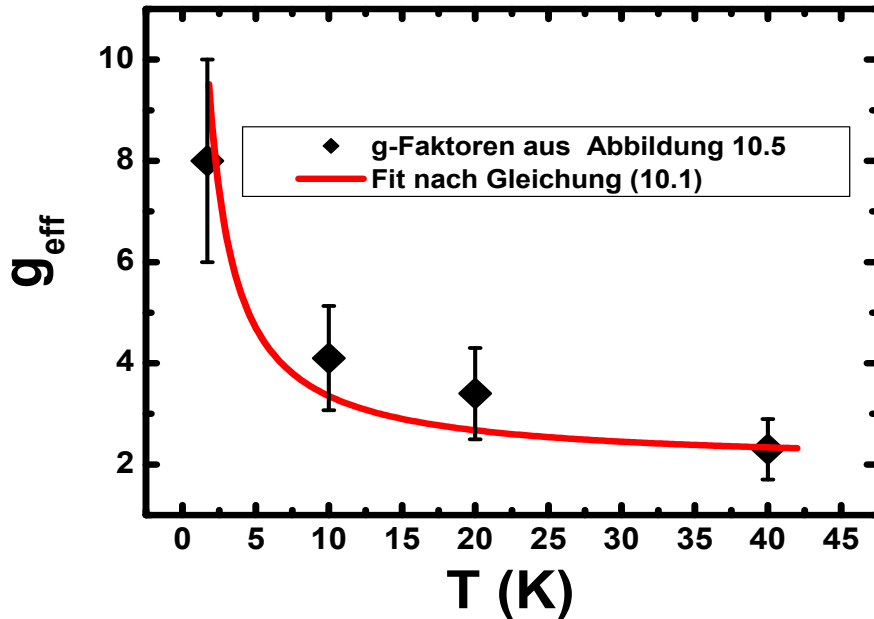


Abbildung 10.7:

Temperaturabhängigkeit des effektiven Landé-Faktors g_{eff} . Die rote durchgezogene Kurve ist der Fit über Gleichung (10.1).

⁴⁸Hier wird A_{ex} über die Pauli-Matrizen σ definiert [148].

gefundene Temperaturabhängigkeit von g_{eff} stimmt also sehr gut mit dem effektiven Austausch-Feld-Modell von Prof. Dr. Jaroslav Fabian [122] überein, in dem die injizierten und diffundierenden Spins ein erhöhtes Magnetfeld B_{eff} aufgrund von lokalisierten paramagnetischen Momenten spüren. Dieses effektive Magnetfeld $B_{eff} = B_z + B_{eff}$ setzt sich aus zwei Bestandteilen zusammen. Zum einen aus dem angelegten senkrechten Feld B_z und zum anderen aus einem zusätzlichen Austauschfeld B_{eff} , welches von den magnetischen Momenten kommt. Aus diesem Grund erfahren die injizierten Spins eine höhere Larmorfrequenz $\omega_L = g\mu_B B_z/\hbar$, die wiederum über einen effektiven Landé-Faktor $g \rightarrow g_{eff}$ modelliert werden kann.

An dieser Stelle lässt sich also festhalten, dass der beobachtete effektive g -Faktor $g_{eff} > 2$ in den Spinpräzessionsmessungen (vgl. Abb. 10.4) aufgrund seiner charakteristischen Temperaturabhängigkeit ($\propto 1/T$) das Resultat von induzierten magnetischen Momenten ist, die mit dem durchgeführten Tempersschritt erzeugt wurden. Da diese magnetischen Momente als zusätzliche Streuquelle für die injizierte Spindichte fungieren können, sind die nach dem Tempern gefundene reduzierte Spinrelaxationszeit τ_s (Faktor 4) und die Spinrelaxationslänge L_s (Faktor 2) gerechtfertigt. Aus dem Fit in Abbildung 10.7 erhält man schließlich eine realistische Bedeckungsrate $\eta_M \approx 0,1\%$ unter der Annahme einer Austauschkopplung von $A_{ex} = 0,5$ eV [148].

Da in der vorherigen Analyse ein ähnlicher g -Faktor sowohl bei den nichtlokalen Hanle-Fits als auch bei den Lorentz-Fits (in 3T-Geometrie) gefunden wurde, lässt sich nicht eindeutig sagen, ob die magnetischen Momente am Übergang von Graphen zur Pufferlage oder zwischen der Graphen/Tunnelbarriere-Grenzfläche entstanden sind. Der Unterschied⁴⁹ zwischen den Ergebnissen bei diesem Experiment und den Resultaten bei Maassen *et al.* in [48, 121] kann im Prinzip durch verschiedene Temperbedingungen und unterschiedlich gewachsenes epitaktisches Graphen erklärt werden. Bei diesem Experiment in der vorliegenden Dissertation wurde epitaktisches Graphen von Prof. Dr. Thomas Seyller verwendet, wohingegen in [48, 121] epitaktisches Material (auf 4H-SiC) von der Linköping Gruppe um Prof. Dr. Rositza Yakimova untersucht wurde [44, 149].

10.2 Mögliche Erklärungen

Da der im letzten Unterkapitel beschriebene Tempersschritt nur bei moderaten Temperaturen von 150 °C durchgeführt wurde und aus diesem Grund nur wenig Einfluss auf die chemische Zusammensetzung des epitaktischen Graphens bzw. auf die Struktur des SiC-Substrats hat, sind aller Wahrscheinlichkeit nach bereits vorhandene Defekte oder Störstellen, die durch das Tempern modifiziert worden sind, der Ursprung der induzierten magnetischen Momente.

Ein Beispiel hierfür könnten Stufenkanten sein, die häufig in epitaktischen Graphensystemen vorhanden sind [45]. Diese Stufen sind selbst bei sehr guten SiC-Wafern

⁴⁹Bei Maassen *et al.* [48] ist der g -Faktor bei Raumtemperatur am größten. Bei dem hier gezeigten Experiment ist die Erhöhung bei tiefen Temperaturen maximal.

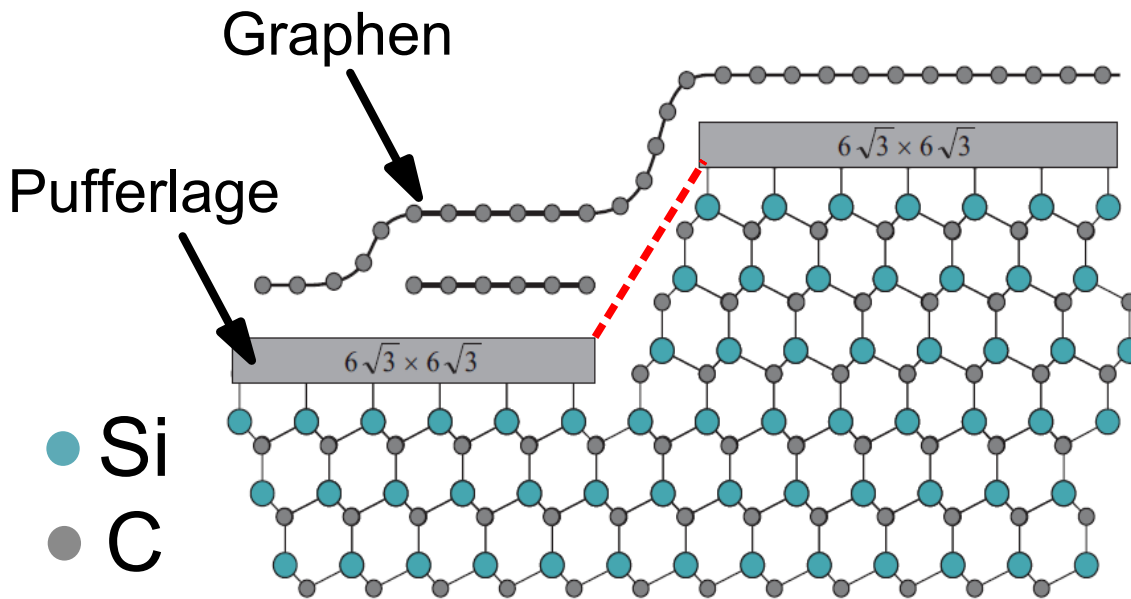


Abbildung 10.8:

Querschnitt von epitaktischem Graphen mit der kovalent zum Substrat gebundener $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R(30)$ -Rekonstruktion (kohlenstoffreiche Pufferschicht) mit einer Stufenkante, an der das Wachstum neuer Graphenfilme (siehe Doppellage Graphen links) beginnt. Nach [41].

mit ebenen silizium- oder auch kohlenstoffterminierten Oberflächen zu beobachten und besitzen typischerweise einige Mikrometer breite und atomar glatte Terrassen mit Höhen im Bereich einer Einheitszelle. Der Grund für das Zustandekommen dieser Terrassenstruktur ist eine Fehlorientierung der SiC-Oberfläche zur (0001)-Richtung [41].

Die rot gestrichelte Linie in Abbildung 10.8 stellt schematisch eine typische Stufenkante im SiC-Substrat dar, an der das Wachstum von neuen Graphenfilmen üblicherweise beginnt. Dieser Prozess ist durch die Graphendoppellage auf der linken Seite in Abbildung 10.8 skizziert. Es werden für das Wachstum genau drei Bilagen an Siliziumkarbid verbraucht, was durch die Höhe der Stufe gekennzeichnet ist. Das Besondere an genau diesen Kanten sind mögliche unabgesättigte Bindungen der Kohlenstoff- bzw. der Siliziumatome, die neben den Dangling Bonds unter der Pufferlage (vgl. Abb. 2.5) durch das moderate Tempern bei 150 °C modifiziert werden, wodurch sich ihre magnetischen Eigenschaften ändern können.

Diese Annahme, dass Stufenkanten eine entscheidende Rolle bei der Interpretation der Spintransportdaten spielen können, wurde durch Messungen der schwachen Lokalisierung⁵⁰ an der Referenzprobe noch weiter untermauert. Die Auswertung der WL-Kurven ergab eine sehr kurze Intervall-Streulänge $L_i \approx 40$ nm, was auf eine starke Streuung der Ladungsträger an den erwähnten Stufenkanten zurückgeführt

⁵⁰im Englischen: weak localization (WL)

werden kann [104]. Aber auch die Experimente, die von der Forschergruppe um Prof. Dr. Ganichev (Universität Regensburg) an der Referenzprobe durchgeführt wurden [141], zeigen, dass selbst bei senkrechtem Einfall von Terahertzstrahlung in der Mitte der epitaktischen Graphenprobe Photoströme induziert werden können. Diese experimentellen Ergebnisse sind nur durch eine verringerte Symmetrie erklärbar, welche durch die vorhandenen Stufenkanten hervorgerufen werden kann.

10.3 Dip-Merkmal bei verschwindendem Magnetfeld

Wie bereits in Kapitel 6 in Abbildung 6.2 gezeigt, tritt bei in-plane Messungen an hydrogeniertem Graphen ein Dip (Peak) im nichtlokalen Widerstand R_{NL} für eine parallele (antiparallele) Konfiguration der ferromagnetischen Elektroden auf. Dieses Merkmal ist bei einem Magnetfeld um $B_{app,y} = 0$ T am stärksten ausgeprägt und ist charakteristisch für vorhandene magnetische Momente. Es kommt dadurch zustande, dass sich die vorhandenen Momente entlang des extern angelegten Magnetfeldes (z. B. in y -Richtung) ausrichten und somit parallel zu den injizierten Spins liegen. Folglich verschwinden die senkrechten Komponenten des zuvor in alle Richtungen fluktuierenden Feldes, welches von den magnetischen Momenten herrührt. Genau aus diesem Grund nimmt die Dephasierung der induzierten Spindichte ab. Die gesamte Spinlebensdauer $(T_1^{total})^{-1} = (\tau^{so})^{-1} + (\tau^{ex})^{-1}$, die sich aus der intrinsischen Spinrelaxationszeit τ^{so} für reines Graphen und einem zusätzlichen Beitrag longitudinaler Spinrelaxation τ^{ex} wegen dem Austauschfeld der Momente zusammensetzt, steigt also mit zunehmendem Magnetfeld an. Bei $B_{app,y} = 0$ T ist also für eine parallele Ausrichtung der ferromagnetischen Streifen ein Minimum (Dip) in T_1^{total} bzw. in R_{NL} vorhanden.

Auch bei diesem Experiment mit epitaktischem Graphen wurden in-plane Messungen durchgeführt. Ziel war es, neben den Spinventilsignalen auch den eben angesprochenen Dip um $B_{app,y} = 0$ T näher zu untersuchen. Leider war man mit dieser Probe nicht in der Lage in-plane Spinsignale zu messen, da hier die Breiten der verwendeten Co-Streifen von 200 nm und 500 nm zu ähnlich waren. Der Schaltvorgang findet also in diesem Streifenpaar fast zeitgleich statt. Ein ausgeprägtes Plateau für die antiparallele Stellung der ferromagnetischen Streifen kann daher nicht beobachtet werden. Außerdem konnte man in den Messungen keinen charakteristischen Dip feststellen. Der Grund hierfür ist, dass durch das Tempern die Spinrelaxationszeit auf einen Wert von $\tau^{so} = \tau_s = 22$ ps reduziert wurde. In diesem Fall ist die zusätzliche magnetfeldabhängige Verringerung (modelliert über τ^{ex}) der gesamten Spinlebensdauer T_1^{total} infolge des fluktuierenden Feldes der magnetischen Momente nur sehr schwach ausgeprägt.

In Abbildung 10.9 ist die gesamte Spinlebensdauer T_1^{total} gegen das angelegte in-plane Magnetfeld $B_{app,y}$ aufgetragen. Man kann sowohl das Ergebnis für das Experiment von der Kawakami-Gruppe als auch die hier ermittelte Spinlebensdauer T_1^{total} erkennen. Es wurden dabei die gleichen Werte wie bei McCreary *et al.* [122] für die

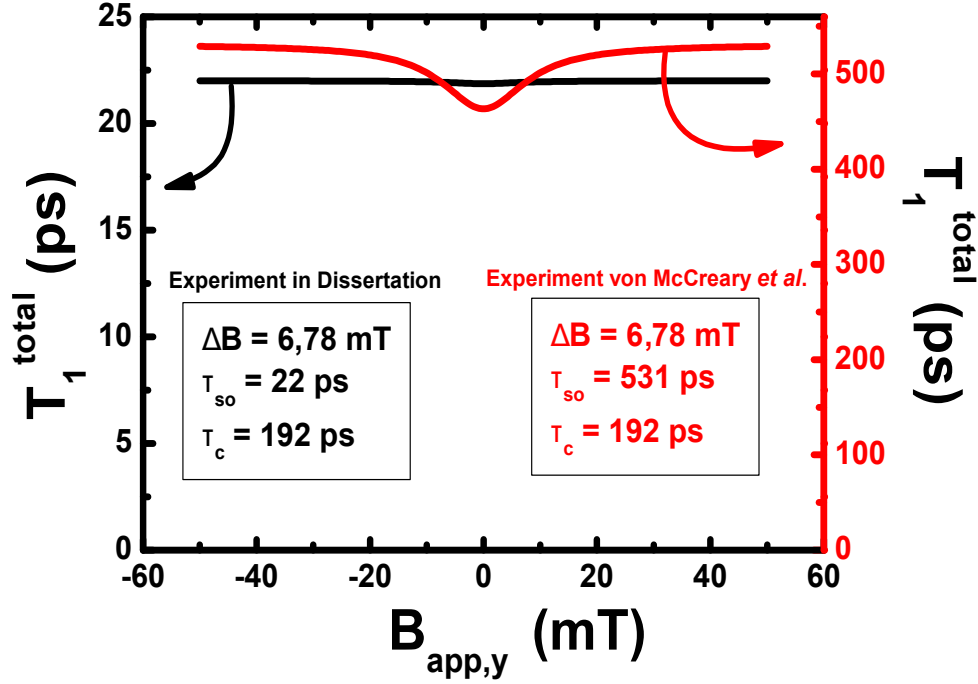


Abbildung 10.9:

T_1^{total} aus der vorliegenden Dissertation (schwarz) und aus der Publikation von McCreary et al. aus [122] (rot) aufgetragen gegen das angelegte in-plane Magnetfeld $B_{\text{app},y}$.

Amplitude ΔB des fluktuierenden Feldes und der Korrelationszeit τ_c verwendet. Man sieht, dass der zu erwartende Dip bei $B_{\text{app},y} = 0 \text{ T}$ für die hier in epitaktischem Graphen gemessene (kurze) Spinrelaxationszeit von $\tau_s = 22 \text{ ps}$ kaum zu erkennen ist. Erst wenn die Amplitude auf unrealistisch hohe Werte von 20 mT (blaue Kurve in Abbildung 10.10) ansteigt, nimmt T_1^{total} bei verschwindendem Magnetfeld deutlich ab.

Da man über $L_s = \sqrt{D_s T_1^{\text{total}}}$ die Spinrelaxationslänge berechnen kann und das nichtlokale Spinsignal im Tunnelregime durch

$$R_{NL} = \frac{P^2 R_s L_s}{2W} \exp(-L/L_s)$$

gegeben ist, führt ein sich änderndes T_1^{total} direkt auf eine Modifikation von R_{NL} . Wie bereits in Abbildung 10.9 gesehen, ist im Falle sehr kleiner Spinrelaxationszeiten, die Änderung von T_1^{total} um $B_{\text{app},y} = 0 \text{ T}$ kaum zu erkennen. Diese Tatsache schlägt sich schließlich auch in einer geringen Höhe von einigen mΩ des zu erwartenden Dips im nichtlokalen Widerstand nieder. In den hier durchgeführten Messungen liegt das Rauschniveau bei den Messungen aber bei etwa 10 mΩ. Das Dip- bzw. Peak-Merkmal beim nichtlokalen Spinsignal konnte also nicht aufgelöst werden, es geht sozusagen im Rauschen unter.

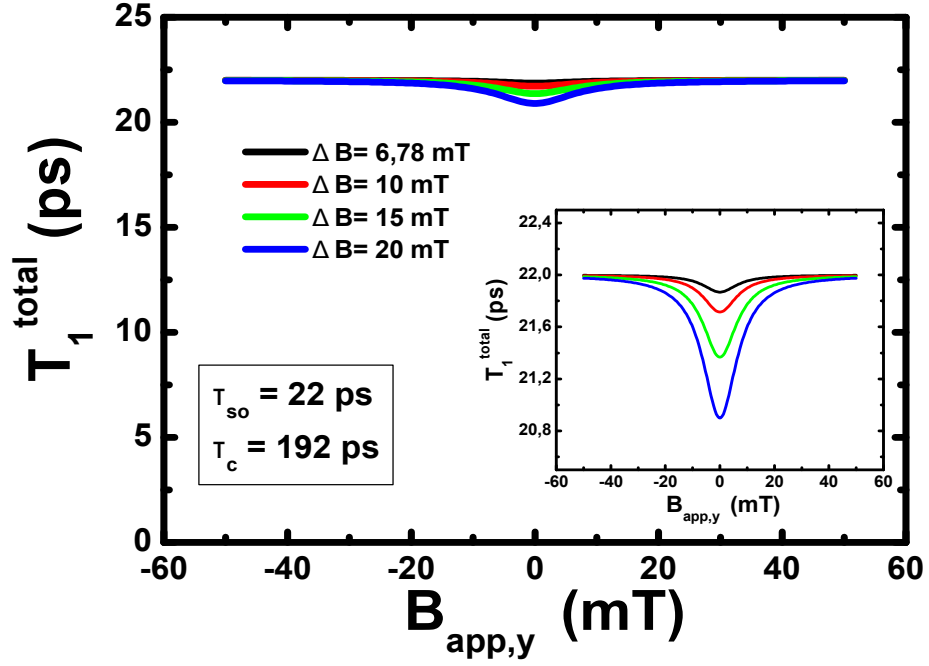


Abbildung 10.10:

T_1^{total} aufgetragen gegen das angelegte in-plane Magnetfeld $B_{\text{app},y}$ mit verschiedenen Amplituden ΔB . Der Inset zeigt einen vergrößerten Ausschnitt an.

Man kann also an dieser Stelle zusammenfassend sagen, dass der beobachtete erhöhte g -Faktor in den vorherigen Spinpräzessionsmessungen aufgrund der großen Diskrepanz zwischen Spin- und Ladungsdiffusionskonstante die entscheidende Rolle bei der Interpretation der gemessenen Daten spielt und dass die gefundene Temperaturabhängigkeit der Beweis für induzierte paramagnetische Momente in epitaktischem Graphen ist. Ein nicht gemessenes Dip-Merkmal kann durch die sehr kleine Spinrelaxationszeit nach dem Tempern erklärt werden, wodurch der Dip im nichtlokalen Widerstand im Rauschen verschwindet.

11 Zusammenfassung und Ausblick

Diese Dissertation befasste sich ausführlich mit dem Spintransport in exfolierten Graphenflocken auf Siliziumdioxid (SiO_2) und in epitaktischem Graphen auf Siliziumkarbid (SiC). Ziel war die Entwicklung funktionierender Spininjektionsproben mit geeignetem ferromagnetischen Material und guten Tunnelbarrieren (AlO_x), um so systematische Untersuchungen bezüglich der Spintransporteigenschaften in Graphen durchführen zu können. Die Hauptschwierigkeit bestand dabei vor allem darin, homogene und ultradünne Isolatorschichten auf die hydrophobe Oberfläche des Graphens zu deponieren, wodurch sich erst das conductivity mismatch Problem umgehen lässt. Erst durch die erfolgreiche Herstellung dünner und geschlossener Tunnelbarrieren mit Stickstoff gekühltem Probenhalter, konnten Spinsignale über einen längeren Zeitraum hin gemessen werden. Bei transparenten Kontakten hingegen war dies nicht der Fall. Neben der Implementierung der Tunnelbarrieren auf Graphen war auch die Diskussion über die Geometrie der für die Spininjektion verwendeten Ferromagneten Bestandteil dieser Arbeit. Hier konnte man u. a. durch AMR-Messungen zeigen, dass die Voraussetzung für das Messen rechteckiger in-plane Spinsignale lange und dünne Co-Streifen *ohne* Knicke, mit großen Breitenunterschieden im Bereich eines Mikrometers sind. So konnte schließlich eine optimale antiparallele Ausrichtung der Ferromagneten erreicht werden, was sich auch in der Höhe des in-plane Spinsignals im Vergleich zur Hanle-Amplitude widerspiegelte. Des Weiteren konnte die für das Tunnelregime charakteristische exponentielle Längenabhängigkeit des Spinsignals bestätigt werden. Es stellte sich zudem heraus, dass es in exfoliertem SLG *keinen* Unterschied zwischen Spin- und Ladungsdiffusionskonstante gibt. Die Hanle-Fits mit einem g -Faktor von $g_0 = 2$ für freie Elektronen sind demnach gerechtfertigt.

Um die Frage nach möglichen Spinrelaxationsmechanismen zu klären, wurden außerdem temperatur- und gateabhängige Spinmessungen an SLG durchgeführt. Die Ergebnisse hiervon lieferten aber keine eindeutigen Hinweise auf einen dominierenden Elliot-Yafet- oder einen D'yakonov-Perel-Mechanismus. Vielmehr konnte gezeigt werden, dass im Falle einer resonanten Streuung bereits sehr kleine Bedeckungsraten (< 1 ppm) von intrinsischen magnetischen Momenten auf unbehandeltem Graphen ausreichen, um die in dieser Dissertation gemessenen (kleinen) Spinrelaxationszeiten (< 500 ps) erklären zu können. Dieser neue Ansatz ist also eine echte Alternative für die in Graphen vorhandene Spinrelaxation.

Neben exfolierten Graphenflocken auf SiO_2 wurden auch Spinexperimente an epitaktischem Graphen auf SiC durchgeführt. Es stellte sich heraus, dass durch einen zusätzlichen Tempersschritt bei 150°C eine große Diskrepanz zwischen Spin- und

Ladungsdiffusionskonstante ($D_s \ll D_c$) hervorgerufen wird. Da dieser experimentelle Befund aufgrund der Kopplung von Spin und Ladung der Elektronen physikalisch keinen Sinn ergibt, wurden die Spinpräzessionsmessungen analog nach dem Austauschfeld-Modell, welches durch Prof. Dr. Jaroslav Fabian in [122] vorgeschlagen wurde, mit einem erhöhten effektiven g -Faktor $g_{eff} > 2$ in der Larmorfrequenz angefitet. Mit dieser Methode konnte zum einen der Unterschied zwischen D_s und D_c aufgelöst werden, zum anderen konnte aus der gemessenen Temperaturabhängigkeit von g_{eff} ($\propto 1/T$) auf einen durch das Tempern induzierten Paramagnetismus geschlossen werden. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung ist eine Modifikation der unabgesättigten Bindungen, beispielsweise an den Stufenkanten in epitaktischem Graphen, die daraufhin ihre magnetischen Eigenschaften ändern konnten. Man kann also zusammenfassend sagen, dass die in der vorliegenden Dissertation durchgeführte Analyse des Spintransports ein sehr empfindliches Verfahren ist, um Nanomagnetismus in Graphen nachzuweisen und zu studieren.

Aus diesem Grund wurde noch eine weitere Masterarbeit⁵¹ von mir betreut, in der man erfolgreich Spininjektion über einen Bereich, bestehend aus mehreren zueinander parallelen Graphen-Nanoribbons (GNRs), nachweisen konnte. Mit dem Ziel vor Augen, neue Informationen über mögliche spinpolarisierte Randkanäle bzw. magnetische Momente an den Zig-Zag-Rändern zu gewinnen, wurden die gemessenen Hanle-Kurven detailliert auf eine Diskrepanz zwischen D_s und D_c untersucht. Da diesbezüglich kein Unterschied beobachtet werden konnte, kann man daraus schließen, dass es bei diesen untersuchten Ribbons keine magnetischen Randzustände gibt. Dieses Ergebnis steht zunächst im Widerspruch zu den theoretischen Erwartungen, kann aber letztlich dadurch erklärt werden, dass durch das Ätzen mit Sauerstoffplasma keine geordneten, atomar glatten Zig-Zag-Ränder hergestellt werden konnten.

Es liegt nun nahe, die in dieser Dissertation gefundenen Erkenntnisse mit den Ergebnissen des auch am Lehrstuhl Weiss durchgeführten Experiments zum gezielten anisotropen Ätzen von Antidots zu kombinieren. Florian Oberhuber *et al.* [150] konnten nämlich zeigen, dass durch einen zusätzlichen Tempersschritt bei 820 °C in Argongas der Anteil von Zig-Zag-Rändern in vordefinierten Antidots und daher im Prinzip auch bei den GNRs in der Masterarbeit gesteigert werden kann. Die Analyse des Spintransports mit einer solchen Probe könnte somit weitere hilfreiche Informationen über die magnetischen Randzustände liefern. Neben diesem Ätz-Experiment wird zurzeit auch versucht, den Spin-Hall-Effekt in Graphen mit Hilfe einer Erhöhung der Spin-Bahn-Wechselwirkung nachzuweisen (analog zu [127]). Auch hier ist man auf die Ergebnisse der vorliegenden Dissertation bezüglich Herstellung der Tunnelbarriere, Geometrie der ferromagnetischen Streifen und möglicher magnetischer Momente angewiesen. Man kann also abschließend sagen, dass durch meine Arbeit der Grundstein für alle weiteren Spinexperimente am Lehrstuhl Weiss in Graphen gelegt worden ist. Aus diesem Grund ist es nur eine Frage der Zeit, bis man weitere neue Erkenntnisse erhält, die das Potential von Graphen in der Spintronik unterstreichen.

⁵¹Angefertigt von Matthias Berl unter der Anleitung von Prof. Dr. Dieter Weiss und Dr. Jonathan Eroms; bei Abgabe dieser Dissertation allerdings noch nicht abgeschlossen.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Graphen-Gitter	4
2.2	Bandstruktur von Graphen	5
2.3	Elektrischer Feldeffekt in Graphen	8
2.4	QHE in SLG und BLG	10
2.5	Schematischer Aufbau von epitaktischem Graphen	13
3.1	F/C/N-Übergang	16
3.2	Qualitative Lösung eines F/C/N-Übergangs	20
3.3	Widerstandsmodell für einen F/C/N-Kontakt	23
3.4	Conductivity mismatch Problem eines transparenten Kontakts	24
4.1	Tunnelmodell	28
4.2	Verschiedenes Tunnelverhalten bei unterschiedlicher Biasspannung	29
4.3	TMR-Effekt	31
4.4	Streuquerschnitt beim AMR-Effekt	32
4.5	Magnetooptischer Kerr-Effekt	33
5.1	Vertikale und laterale Spinventile	35
5.2	Lokales Spinventil	36
5.3	Nichtlokale Geometrie	37
5.4	Modell für Vorzeichen der nichtlokalen Spannung V_{NL}	38
5.5	Nichtlokale Messanordnung und Spinsignal	39
5.6	Hanle-Spinpräzession	43
5.7	Interface Hanle-Effekt	45
5.8	Spinrelaxationsmechanismen	47
5.9	Spinrelaxationsrate durch magnetische Momente	50
5.10	DC-Messaufbau	51
6.1	Lokalisierte Zustände in epitaktischen Graphen	54
6.2	Datenanalyse im Fall paramagnetischer Momente	57
7.1	Schematischer Aufbau der Tunnelkreuze	60
7.2	Lichtmikroskopbild von Graphen	61
7.3	Zwei unterschiedliche Probengeometrien A und B	62
7.4	Aufbau der Spininjektionsgeometrie auf exfoliertem Graphen	63
7.5	AFM-Aufnahmen von AlO_x -Clustern	64
7.6	Verschiedene Tunnelbarrieren	65

7.7	AFM-Aufnahmen von AlO_x bei gekühltem Substrat	66
7.8	IV -Charakteristik für Tunnelbarriere bei RT	68
7.9	REM-Aufnahme mit/ohne zusätzlichem Reinigungsschritt	69
7.10	SQUID-Messung: Streifen und kontinuierliche Schicht	71
7.11	MOKE-Messung an Co-Streifen mit unterschiedlichen Breiten bei $T=\text{RT}$	72
7.12	MOKE-Messung zweier Co-Streifen mit $W_{1,(2)} = 500, (900)$ nm	72
7.13	MOKE-Messung bei $T=\text{RT}$ und $T = 5$ K	73
7.14	AMR-Messung mit geknickten Co-Streifen	75
7.15	AMR-Messung entlang schwerer und leichter Achse	76
7.16	(Winkelaufgelöste) AMR-Messungen mit zusätzlicher B_y -Komponente	77
7.17	AMR-Kreissweep	77
7.18	Aufbau der Spininjektionsgeometrie auf epitaktischem Graphen	79
8.1	In-plane Spinventilmessung mit transparenten Kontakten (BLG)	82
8.2	Hanle-Messungen mit transparenten Kontakten (BLG)	82
8.3	Hanle-Messungen mit Schaltsignalen bei verschiedenen T (BLG)	84
8.4	IV -Kennlinie eines Tunnelkontakts auf BLG	85
8.5	In-plane Spinsignal und Hanle-Kurve mit Tunnelkontakten in BLG	87
8.6	Gatemessung an BLG mit Tunnelkontakten	88
9.1	QHE-Messungen an SLG: R_{2pt}	92
9.2	QHE-Messungen an SLG: σ_{2pt}	93
9.3	QHE-Messungen an SLG: SdH-Oszillationen	94
9.4	In-plane Spinsignal von SLG-Probe A	95
9.5	Hanle-Messung von SLG-Probe A	96
9.6	Hanle- und Spinventilmessung der SLG-Probe A	97
9.7	Spinventilmessung der Probe A bei $T = 300$ K	98
9.8	Gatesweep von ΔR_{NL} , σ_{\square} und AP-Stellung der Probe A	99
9.9	Nichtlokale Spinventilmessung der Probe B bei $T = 200$ K	100
9.10	Hanle-Messung der Probe B bei $T = 200$ K	101
9.11	Vergleich von Hanle/Spinventilmessung der Probe B bei $T = 200$ K	102
9.12	Gatesweep von ΔR_{NL} , σ_{\square} und AP-Stellung der Probe B	103
9.13	Längenabhängigkeit des Spinsignals ΔR_{NL} der Probe B	103
9.14	Hanle- und Spinventilmessung bei $T = 1,7$ K der Probe B	104
9.15	D_c und D_c^{br} aufgetragen gegen n bei $T = 1,7$ K	105
9.16	Linearer Zusammenhang von L_s und D_c bei $T_{1,(2)} = 200 (1,7)$ K	106
9.17	τ_s aufgetragen gegen $n \cdot \tau_p$ bei $T_{1,(2)} = 200 (1,7)$ K	106
9.18	τ_s aufgetragen gegen τ_p bei konstantem n und unterschiedlichem T	107
9.19	Spinrelaxationsrate $1/\tau_s$ aufgetragen gegen Ladungsträgerdichte n	108
9.20	$1/\tau_s$ aufgetragen gegen n mit den Fit-Kurven	109
10.1	Spinpräzessionsmessungen vor dem Tempern	112
10.2	Spinpräzessionsmessungen nach dem Tempern mit $g_0 = 2$	114
10.3	Magnetotransport-Messung der Referenzprobe	116

10.4	Spinpräzessionsmessungen nach dem Tempern mit $g_{eff} = 8$	117
10.5	Temperaturabhängigkeit der nichtlokalen Hanle-Kurven	118
10.6	Temperaturabhängigkeit von n und μ von der Referenzprobe	119
10.7	Temperaturabhängigkeit des effektiven Landé-Faktors g_{eff}	120
10.8	Stufenkanten in epitaktischem Graphen	122
10.9	Vergleich von T_1^{total} von McCreary <i>et al.</i> und aus Dissertation	124
10.10	T_1^{total} nach dem Tempern mit verschiedenen ΔB	125
A.1	Probenlayout der Struktur A	145
A.2	Probenlayout der Struktur B	146
A.3	Probenlayout der Struktur C	146
A.4	Simulierte Zustandsdichte und Energiedispersion von BLG	147
A.5	AMR-Messanordnung	148
A.6	REM-Bild mit geraden Co-Streifen	148

Tabellenverzeichnis

10.1	Aus den Hanle-Kurven extrahierte Werte für g , D_s und τ_s vor und nach dem Tempern	117
------	--	-----

Literaturverzeichnis

- [1] R. WINKLER UND M. OESTREICH: *Spinelektronik: Das Potenzial des Elektronenspins in der Halbleiterelektronik*, Physik Journal **3** Nr. 11, S. 39-44 (2004).
- [2] S. A. WOLF, D. D. AWSCHALOM, R. A. BUHRMAN, J. M. DAUGHTON, S. VON MOLNÁR, M. L. ROUKES, A. Y. CHITCHEL-KANOVA, AND D. M. TREGER: *Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future*, Science **294**, 1488 (2001).
- [3] K. S. NOVOSELOV, A. K. GEIM, S. V. MOROZOV, D. JIANG, Y. ZHANG, S. V. DUBONOS, I. V. GRIGORIEVA, AND A. A. FIRSOV: *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*, Science **306**, 666 (2004).
- [4] K. S. NOVOSELOV, D. JIANG, F. SCHEDIN, T. J. BOOTH, V. V. KHOTKEVICH, S. V. MOROZOV, AND A. K. GEIM: *Two-dimensional atomic crystals*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **102**, 10451 (2005).
- [5] D. HUERTAS-HERNANDO, F. GUINEA, AND A. BRAATAS: *Spin-orbit coupling in curved graphene, fullerenes, nanotubes, and nanotube caps*, Phys. Rev. B **74**, 155426 (2006).
- [6] D. PESIN AND A. H. MACDONALD: *Spintronics and pseudospintronics in graphene and topological insulators*, Nature Materials **11**, 409 (2012).
- [7] D. PACHNIOWSKI: *Optimierung der Spininjektion in Graphen mit Hilfe von Tunnelbarrieren*, Diplomarbeit, Universität Regensburg (März 2011).
- [8] A. SANDNER: *Optimierung von ferromagnetischen Elektroden zur Spininjektion in Graphen*, Diplomarbeit, Universität Regensburg (Juli 2012).
- [9] B. TRAUZETTEL: *Von Graphit zu Graphen*, Physik Journal **6** Nr.7, S. 39-44 (2007).
- [10] A. H. CASTRO NETO, F. GUINEA, N. M. R. PERES, K. S. NOVOSELOV, AND A. K. GEIM: *The electronic properties of graphene*, Rev. Mod. Phys. **81**, 109 (2009).
- [11] U. STÖBERL: *Präparation und Charakterisierung von Graphen-Schichten auf Siliziumdioxid*, Diplomarbeit, Universität Regensburg (März 2007).

- [12] N. M. R. PERES: *Colloquium: The Transport Properties of Graphene: An Introduction*, Rev. Phys. Mod. **82**, 2673 (2010).
- [13] P. R. WALLACE: *The band Theory of Graphite*, Phys. Rev. **71**, 622 (1947).
- [14] R. SAITO, G. DRESSELHAUS, AND M. S. DRESSELHAUS: *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press (1998).
- [15] J. R. WILLIAMS: *Electronic Transport in Graphene: p-n Junctions, Shot Noise, and Nanoribbons*, Dissertation, Harvard University (2009).
- [16] T. MAASSEN: *Electron spin transport in graphene-based devices*, Proefschrift, Universität Groningen (2013).
- [17] J. MARTIN, N. AKERMAN, G. ULBRICHT, T. LOHMAN, J. H. SMET, K. VON KLITZING, AND A. YACOBY: *Observation of electron-hole puddles in graphene using a scanning single-electron transistor*, Nat. Phys. **4**, 144 (2008).
- [18] A. K. GEIM AND K. S. NOVOSELOV: *The Rise of Graphene*, Nature Materials **6**, 183 (2007).
- [19] M. I. KATSNELSON: *Graphene: Carbon in two dimensions*, Materials Today **10**, Number 1-2 (2007).
- [20] P. L. MCEUEN, M. BOCKRATH, D. H. COBDEN, Y.-G. YOON, AND S. G. LOUIE: *Disorder, Pseudospins, and Backscattering in Carbon Nanotubes*, Phys. Rev. Lett. **83**, Number 24 (1999).
- [21] M. I. KATSNELSON, K. S. NOVOSELOV, AND A. K. GEIM: *Chiral tunnelling and the Klein paradox in graphene*, Nat. Phys. **2**, 620 (2006).
- [22] C. NETO, F. GUINEA, AND N. M. PERES: *Drawing conclusions from graphene*, Physics World (2006).
- [23] K. S. NOVOSELOV, A. K. GEIM, S. V. MOROZOV, D. JIANG, M. I. KATSNELSON, I. V. GRIGORIEVA, S. V. DUBONOS, AND A. A. FIRSOV: *Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene*, Nature (London) **438**, 197 (2005).
- [24] Y. ZHANG, Y.-W. TAN, H. L. STORMER, AND P. KIM: *Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene*, Nature **438**, 201 (2005).
- [25] U. ZEITLER, J. GIESBERS, UND J.-K. MAAN: *Quanten-Hall-Effekt in Graphen*, Phys. Unserer Zeit **3**, 124 (2009).
- [26] J. CHEN: *Diffuse Charge Transport In Graphene*, Dissertation, University of Maryland (2009).
- [27] A. N. PAL, A. A. BOL, AND A. GHOSH: *Large low-frequency resistance noise in chemical vapor deposited graphene*, Appl. Phys. Lett. **97**, 133504 (2010).

- [28] J. H. CHEN, C. JANG, M. S. FUHRER, E. D. WILLIAMS, AND M. ISHIGAMI: *Charged-Impurity Scattering in Graphene*, Nat. Phys. **4**, 377 (2008).
- [29] M. WIMMER, I. ADAGIDELI, S. BERBER, D. TOMÁNEK, AND K. RICHTER: *Spin Currents in Rough Graphene Nanoribbons: Universal Fluctuations and Spin Injection*, Phys. Rev. Lett. **100**, 177207 (2008).
- [30] K. VON KLITZING, G. DORDA, AND M. PEPPER: *New Method for High-Accuracy Determination of the Fine-Structure Constant Based on Quantized Hall Resistance*, Phys. Rev. Lett. **45**, 494 (1980).
- [31] K. VON KLITZING: *The quantized Hall effect*, Rev. Mod. Phys. **58**, 519 (1986).
- [32] D. WEISS UND W. WEGSCHEIDER: *Skript Halbleiterphysik*, Universität Regensburg (2006).
- [33] K. S. NOVOSELOV, Z. JIANG, Y. ZHANG, S. V. MOROZOV, H. L. STORMER, U. ZEITLER, J. C. MAAN, G. S. BOEBINGER, P. KIM, AND A. K. GEIM: *Room-Temperature Quantum Hall Effect in Graphene*, Science **315**, 1379 (2007).
- [34] K. S. NOVOSELOV, E. MCCANN, S. V. MOROZOV, V. I. FALKO, M. I. KATSNELSON, U. ZEITLER, D. JIANG, F. SCHEDIN, AND A. K. GEIM: *Unconventional quantum Hall effect and Berry's Phase of 2π in bilayer graphene*, Nat. Phys. **2**, 177 (2006).
- [35] E. V. CASTRO, K. S. NOVOSELOV, S. V. MOROZOV, N. M. R. PERES, J. M. B. LOPES DOS SANTOS, J. NILSSON, F. GUINEA, A. K. GEIM, AND A. H. CASTRO NETO: *Biased Bilayer Graphene: Semiconductor with a Gap Tunable by the Electric Field Effect*, Phys. Rev. Lett. **99**, 216802 (2007).
- [36] T. ANDO: *Screening Effect and Impurity Scattering in Monolayer Graphene*, J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 074716 (2006).
- [37] C. JÓZSA, T. MAASSEN, M. POPINCIUC, P. J. ZOMER, A. VELIGURA, H. T. JONKMAN, AND B. J. VAN WEES: *Linear scaling between momentum and spin scattering in graphene*, Phys. Rev. B **80**, 241403(R) (2009).
- [38] Y. ZHANG, T.-T. TANG, C. GIRIT, Z. HAO, M. C. MARTIN, A. ZETTL, M. F. CROMMIE, Y. R. SHEN, AND F. WANG: *Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer graphene*, Nature **459**, 820 (2009).
- [39] TSUNG-YEH YANG: *Electronic Spin Transport in Bilayer and Single Layer Graphene*, Dissertation, RWTH Universität Aachen (2011).
- [40] E. A. HENRIKSEN, Z. JIANG, L.-C. TUNG, M. E. SCHWARTZ, M. TAKITA, Y.-J. WANG, P. KIM, AND H. L. STORMER: *Cyclotron Resonance in Bilayer Graphene*, Phys. Rev. Lett. **100**, 087403 (2008).

- [41] S. WEINGART: *Ballistischer Transport in epitaktischem Graphen*, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum (2011).
- [42] D. V. BADAMI: *Graphitization of [alpha]-Silicon Carbide*, Nature (London) **193**(4815), 569 (1962).
- [43] C. BERGER, Z. SONG, X. LI, X. WU, N. BROWN, C. NAUD, D. MAYOU, T. LI, J. HASS, A. N. MARCHENKOV, E. H. CONRAD, P. N. FIRST, AND W. A. DE HEER: *Electronic Confinement and Coherence in Patterned Epitaxial Graphene*, Science **312**, 1191 (2006).
- [44] C. VIROJANADARA, M. SYVÄJARVI, R. YAKIMOVA, L. I. JOHANSSON, A. A. ZAKHAROV, AND T. BALASUBRAMANIAN: *Homogeneous Large-Area Graphene Layer Growth on 6H-SiC(0001)*, Phys. Rev. B **78**, 245403 (2008).
- [45] K. V. EMTSEV, A. BOSTWICK, K. HORN, J. JOBST, G. L. KELLOGG, L. LEY, J. L. MCCHESENEY, T. OHTA, S. A. RESHANOV, J. RÖHRL, E. ROTENBERG, A. K. SCHMID, D. WALDMANN, H. B. WEBER, AND T. SEYLLER: *Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide*, Nat. Mat. **8**, 203 (2009).
- [46] P. N. FIRST, P. N., W. A. DE HEER, T. SEYLLER, C. BERGER, AND J. A. STROSCIO: *Epitaxial Graphene on Silicon Carbide*, J.-S. Moon, MRS Bull. **35**, 296 (2010).
- [47] X. LI, W. CAI, J. AN, S. KIM, J. NAH, D. YANG, R. PINER, A. VELAMAKANNI, I. JUNG, E. TUTUC, S. K. BANERJEE, L. COLOMBO, AND R. S. RUOFF: *Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils*, Science **324**, 1312 (2009).
- [48] T. MAASSEN, J. J. VAN DEN BERG, E. H. HUISMAN, H. DIJKSTRA, F. FROMM, T. SEYLLER, AND B. J. VAN WEES: *Localized States Influence Spin Transport in Epitaxial Graphene*, Phys. Rev. Lett. **110**, 067209 (2013).
- [49] C. RIEDL, C. COLETTI, T. IWASAKI, A. A. ZAKHAROV, AND U. STARKE: *Quasi-Free-Standing Epitaxial Graphene on SiC Obtained by Hydrogen Intercalation*, Phys. Rev. Lett. **103**, 246804 (2009).
- [50] F. SPECK, J. JOBST, F. FROMM, M. OSTLER, D. WALDMANN, M. HUNDHAUSEN, H. B. WEBER, AND TH. SEYLLER: *The quasi-free-standing nature of graphene on H-saturated SiC(0001)*, Appl. Phys. Lett. **99**, 122106 (2011).
- [51] A. G. ARONOV, PISMA ET AL.: JETP Lett. **24**, 32 (1976).
- [52] J. FABIAN, A. MATOS-ABIAGUE, C. ERTLER, P. STANO, AND I. ZUTIC: *Semiconductor Spintronics*, Acta Phys. Slovaca **57**, 565 (2007).

- [53] J. FABIAN AND I. ZUTIC: *Standard model of spin injection*, arXiv:0903.2500v1 (2009).
- [54] E. I. RASHBA: *Theory of electrical spin injection: Tunnel contacts as a solution of the conductivity mismatch problem*, Phys. Rev. B **62**, R16267 (2000).
- [55] G. SCHMIDT, D. FERRAND, AND L. W. MOLENKAMP: *Fundamental obstacle for electrical spin injection from a ferromagnetic metal into a diffusive semiconductor*, Phys. Rev. B **62**, R4790 (2000).
- [56] A. FERT AND H. JAFFRÈS: *Conditions for efficient spin injection from a ferromagnetic metal into a semiconductor*, Phys. Rev. B **64**, 184420 (2001).
- [57] F. J. JEDEMA: *Electrical Spin Injection in metallic Mesoscopic Spin Valves*, Proefschrift (2002).
- [58] D. L. SMITH AND R. N. SILVER: *Electrical spin injection into semiconductors*, Phys. Rev. B **64**, 045323 (2001).
- [59] P. C. VAN SON, H. VAN KEMPEN, AND P. WYDER: *Boundary Resistance of the Ferromagnetic-Nonferromagnetic Metal Interface*, Phys. Rev. Lett. **58**, 2271 (1987).
- [60] S. TAKAHASHI AND S. MAEKAWA: *Spin injection and detection in magnetic nanostructures*, Phys. Rev. B **67**, 052409 (2003).
- [61] M. JOHNSON AND R. H. SILSBEE: *Thermodynamic analysis of interfacial transport and of the thermomagnetoelectric system*, Phys. Rev. B **35**, 49594972 (1987).
- [62] M. JOHNSON AND R. H. SILSBEE: *Spin-injection experiment*, Phys. Rev. B **37**, 5326 (1988).
- [63] N. F. MOTT: Proc. Roy. Soc. 153, 699 (1936).
- [64] N. F. MOTT: Proc. Roy. Soc. 156, 368 (1936).
- [65] N. F. MOTT: Adv. Phys. 13, 325 (1964).
- [66] I. A. CAMPBELL, A. FERT, AND A. R. POMEROY: Philos. Mag. **15**, 977 (1967).
- [67] A. FERT AND I. A. CAMPBELL: *Two-current conduction in Nickel*, Phys. Rev. Lett. **21**, 1190 (1968).
- [68] S. TAKAHASHI AND S. MAEKAWA: *Spin current, spin accumulation and spin Hall Effect*, Sci. Technol. Adv. Mater. **9** 014105 (2008).
- [69] M. CIORGA, A. EINWANGER, U. WURSTBAUER, D. SCHUH, W. WEGSCHEIDER, AND D. WEISS: *Electrical spin injection and detection in lateral all-semiconductor devices*, Phys. Rev. B **79**, 165321 (2009).

- [70] W. HAN, K. PI, K. M. MCCREARY, Y. LI, J. J. I. WONG, A. G. SWARTZ, AND R. K. KAWAKAMI: *Tunneling Spin Injection into Single Layer Graphene*, Phys. Rev. Lett. **105**, 167202 (2010).
- [71] J. G. SIMMONS: *Generalized formula for the electric tunnel effect between similar electrodes separated by a thin insulating film*, J. Appl. Phys. **34**, 1793 (1963).
- [72] J. G. SIMMONS: *Electric tunnel effect between dissimilar electrodes separated by a thin insulating film*, J. Appl. Phys. **34**, 2581 (1963).
- [73] R. HOLM: *The electric tunnel effect across thin insulator films in contacts*, J. Appl. Phys. **22**, 569 (1951).
- [74] W. F. BRINKMAN, R. C. DYNES, AND J. M. ROWELL: *Tunneling conductance of asymmetrical barriers*, J. Appl. Phys. **41**, 1915 (1970).
- [75] W. A. HARRISON: *Tunneling from an independent-particle point of view*, Phys. Rev. **123**, 85 (1961).
- [76] R. STRATTON: *Volt-current characteristics for tunneling through insulating films*, J. Phys. Chem. Solids **23**, 1177 (1962).
- [77] K. HANSEN AND M. BRANDBYGE: *Current-voltage relation for thin tunnel barriers: Parabolic barrier model*, J. Appl. Phys **95**, 3582 (2004).
- [78] J. S. MOODERA, J. NOWAK, AND R. J. M. VAN DE VEERDONK: *Interface magnetism and spinwave scattering in ferromagnet-insulator-ferromagnet tunnel junctions*, Phys. Rev. Lett. **80**, 2941 (1998).
- [79] C. H. SHANG, J. NOWAK, R. JANSEN, AND J. S. MOODERA: *Temperature dependence of magnetoresistance and surface magnetization in ferromagnetic tunnel junctions*, Phys. Rev. B **58**, R2917 (1998).
- [80] M. BÜTTIKER, Y. IMRY, R. LANDAUER, AND S. PINHAS: *Generalized many-channel conductance formula with application to small rings*, Phys. Rev. B **31**, 6207 (1985).
- [81] J. MOSER: *TMR- und TAMR-Effekt beim Tunneln durch einkristalline GaAs-Barrieren*, Dissertation, Universität Regensburg (2007).
- [82] PROF. DR. T. BRANDES: *Quantenmechanik*, Technische Universität Berlin (Sommersemester 2009).
- [83] D. SUTER UND G. S. UHRIG: *Physik IV-Quantenmechanik*, Technische Universität Dortmund (Sommersemester 2011).
- [84] M. LOBENHOFER: *TAMR-Effekt in epitaktischen Fe/GaAs-Systemen*, Diplomarbeit, Universität Regensburg (2007).
- [85] P. M. TEDROW AND R. MESERVEY: *Spin-dependent Tunneling into Ferromagnetic Nickel* Phys. Rev. Lett. **26**, 192 (1971).
- [86] J. BARDEEN: *Tunneling from a many-particle point of view*, Phys. Rev. Lett. **6**, 57 (1961).

- [87] J. S. MOODERA, J. NASSAR, AND G. MATHON: *Spin tunneling in ferromagnetic junctions*, Annu. Rev. Mater. Sci. **29**, 381 (1999).
- [88] R. MESERVEY AND P.M. TEDROW: *Spin-polarized electron tunneling*, Physics Reports **238** No. 4, 173 (1994).
- [89] M. B. STEARNS: *Simple Explanation of Tunneling Spin-Polarization of Fe, Co, Ni and its Alloys*, J. Magn. Mater. **5**, 167 (1977).
- [90] M. JULLIÈRE: *Tunneling between ferromagnetic flms*, Phys. Lett. **54A(3)**, 225 (1975).
- [91] J. S. MOODERA, L. R. KINDER, T. M. WONG, AND R. MESERVEY: *Large Magnetoresistance at Room Temperature in Ferromagnetic Thin Film Tunnel Junctions*, Phys. Rev. Lett. **74**, 3273 (1995).
- [92] R. GROSS UND A. MARX: *Vorlesungsskript Spinelektronik*, Walther-Meißner-Institut, Technische Universität München (2004).
- [93] M. DÖPPE: *Magnetotransport- und Anisotropieuntersuchungen an (001)- und (311)A-(Ga,Mn)As*, Dissertation, Universität Regensburg (2007).
- [94] G. MEYER: *In situ Abbildung magnetischer Domänen in dünnen Filmen mit magnetooptischer Rasternahfeldmikroskopie*, Dissertation, Freie Universität Berlin (2003).
- [95] N. TOMBROS: *Electron spin transport in graphene and carbon nanotubes*, Dissertation, Universität Groningen (2008).
- [96] M. POPINCIUC, C. JÓZSA, P. J. ZOMER, N. TOMBROS, A. VELIGURA, H. T. JONKMAN, AND B. J. VAN WEES: *Electronic spin transport in graphene field-effect transistors*, Phys. Rev. B **80**, 214427 (2009).
- [97] N. TOMBROS, C. JÓZSA, M. POPINCIUC, H. T. JONKMAN, AND B. J. VAN WEES: *Electronic spin transport and spin precession in single graphene layers at room temperature*, Nature (London) **448**, 571 (2007).
- [98] M. JOHNSON, AND R. H. SILSBEE: *Coupling of electronic charge and spin at a ferromagnetic-paramagnetic metal interface*, Phys. Rev. B **37**, 5312 (1988).
- [99] M. JOHNSON: *Spin injection and accumulation in mesoscopic metal wires*, J. Phys.: Condens. Matter **19**, 165215 (2007).
- [100] K. PI, WEI HAN, K. M. MCCREARY, A. G. SWARTZ, YAN LI, AND R. K. KAWAKAMI: *Manipulation of Spin Transport in Graphene by Surface Chemical Doping*, Phys. Rev. Lett. **104**, 187201 (2010).
- [101] F. J. JEDEMA, H. B. HEERSCHE, A. T. FILIP, J. J. A. BASELMANS, AND B. J. VAN WEES: *Electrical detection of spin precession in a metallic mesoscopic spin valve*, Nature **416**, 713 (2002).

- [102] F. J. JEDEMA, M. V. COSTACHE, H. B. HEERSCHE, J. J. A. BASELMANS, AND B. J. VAN WEES: *Electrical detection of spin accumulation and spin precession at room temperature in metallic spin valves* Appl. Phys. Lett. **81**, 5162 (2002).
- [103] T. MAASSEN, I. J. VERA-MARUN, M. H. D. GUIMARÃES, AND B. J. VAN WEES: *Contact-induced spin relaxation in Hanle spin precession measurements*, Phys. Rev. B **86**, 235408 (2012).
- [104] BASTIAN BIRKNER, DANIEL PACHNIOWSKI, ANDREAS SANDNER, MARKUS OSTLER, THOMAS SEYLLER, JAROSLAV FABIAN, MARIUSZ CIORGA, DIETER WEISS, AND JONATHAN EROMS: *Annealing-induced magnetic moments detected by spin precession measurements in epitaxial graphene on SiC*, Phys. Rev. B **87**, 081405(R) (2013).
- [105] S. P. DASH, S. SHARMA, R. S. PATEL, M. P. DE JONG, AND R. JANSEN: *Electrical creation of spin polarization in silicon at room temperature*, Nature **462**, 491 (2009).
- [106] M. TRAN, H. JAFFRÈS, C. DERANLOT, J.-M. GEORGE, A. FERT, A. MIARD, AND A. LEMAÎTRE: *Enhancement of the spin accumulation at the interface between a spin-polarized tunnel junction and a semiconductor*, Phys. Rev. Lett. **102**, 036601 (2009).
- [107] O. M. J. VAN'T ERVE, A. L. FRIEDMAN, E. COBAS, C. H. LI, J. T. ROBINSON, AND B. T. JONKER: *Low-resistance spin injection into silicon using graphene tunnel barriers* Nature Nanotechnology **7**, 737 (2012).
- [108] KUN-ROK JEON, BYOUNG-CHUL MIN, YOUNG-HUN JO, HUN-SUNG LEE, IL-JAE SHIN, CHANG-YUP PARK, SEUNG-YOUNG PARK, AND SUNG-CHUL SHIN: *Electrical spin injection and accumulation in Co-Fe/MgO/Ge contacts at room temperature*, Phys. Rev. B **84**, 165315 (2011).
- [109] R. JANSEN, A. M. DEAC, H. SAITO, AND S. YUASA: *Injection and detection of spin in a semiconductor by tunneling via interface states*, Phys. Rev. B **85**, 134420 (2012).
- [110] I. ZUTIC, J. FABIAN, AND S. DAS SARMA: *Spintronics: Fundamentals and applications*, Reviews of Modern Physics, 76:323 (2004).
- [111] W. HAN AND R. K. KAWAKAMI: *Spin relaxation in single layer and bilayer graphene*, Phys. Rev. Lett. **107**, 047207, (2011).
- [112] W. HAN, K. M. MCCREARY, K. PI, W. H. WANG, Y. LI, H. WEN, J. R. CHEN, AND R. K. KAWAKAMI: *Spin transport and relaxation in graphene*, J. Magn. Magn. Mater. **324**, 369 (2012).
- [113] T. MAASSEN, F. K. DEJENE, M. H. D. GUIMARÃES, C. JÓZSA, AND B. J. VAN WEES: *Comparison between charge and spin transport in few-layer graphene*, Phys. Rev. B **83**, 115410 (2011).

- [114] H. OCHOA, A. H. CASTRO NETO, AND F. GUINEA: *Elliot-Yafet Mechanism in Graphene*, Phys. Rev. Lett. **108**, 206808 (2012).
- [115] P. J. ZOMER, M. H. D. GUIMARÃES, N. TOMBROS, AND B. J. VAN WEES: *Long-distance spin transport in high-mobility graphene on hexagonal boron nitride*, Phys. Rev. B **86**, 161416(R) (2012).
- [116] W. HAN, J.-R. CHEN, D. WANG, K. M. MCCREARY, H. WEN, A. G. SWARTZ, J. SHI, AND R. K. KAWAKAMI: *Spin Relaxation in Single-Layer Graphene with Tunable Mobility*, Nano Lett. **12**(7), 3443 (2012).
- [117] P. ZHANG AND M. W. WU: *Electron spin relaxation in graphene with random Rashba field: comparison of the D'yakonov-Perel and Elliott-Yafet-like mechanisms*, New J. Phys. **14**, 033015 (2012).
- [118] A. AVSAR, T.-Y. YANG, S. BAE, J. BALAKRISHNAN, F. VOLMER, M. JAISWAL, Z. YI, S. R. ALI, G. GÜNTHERODT, B. H. HONG, B. BESCHOTEN, AND B. ÖZYILMAZ: *Toward Wafer Scale Fabrication of Graphene Based Spin Valve Devices*, Nano Lett. **11**, 2363 (2011).
- [119] C. ERTLER, S. KONSCHUH, M. GMITRA, AND J. FABIAN: *Electron spin relaxation in graphene: The role of the substrate*, Phys. Rev. B **80**, 041405(R) (2009).
- [120] T.-Y. YANG, J. BALAKRISHNAN, F. VOLMER, A. AVSAR, M. JAISWAL, J. SAMM, S. R. ALI, A. PACHOUD, M. ZENG, M. POPINCIUC, G. GÜNTHERODT, B. BESCHOTEN, AND B. ÖZYILMAZ: *Observation of Long Spin-Relaxation Times in Bilayer Graphene at Room Temperature*, Phys. Rev. Lett. **107**, 047206 (2011).
- [121] T. MAASSEN, J. J. VAN DEN BERG, N. IJBEMA, F. FROMM, T. SEYLLER, R. YAKIMOVA, AND B. J. VAN WEES: *Long Spin Relaxation Times in Wafer Scale Epitaxial Graphene on SiC(0001)*, Nano Lett. **12**, 1498 (2012).
- [122] K. M. MCCREARY, A. G. SWARTZ, W. HAN, J. FABIAN, AND R. K. KAWAKAMI: *Magnetic Moment Formation in Graphene Detected by Scattering of Pure Spin Currents*, Phys. Rev. Lett. **109**, 186604 (2012).
- [123] M. B. LUNDEBERG, R. YANG, J. RENARD, AND J. A. FOLK: *Defect-Mediated Spin Relaxation and Dephasing in Graphene*, Phys. Rev. Lett. **110**, 156601 (2013).
- [124] O. V. YAZYEV, AND L. HELM: *Defect-induced magnetism in graphene*, Phys. Rev. B **75**, 125408 (2007).
- [125] D. KOCHAN, M. GMITRA, AND J. FABIAN: *Spin relaxation mechanism in graphene: resonant scattering by magnetic impurities*, arXiv:1306.0230 (2013).

- [126] M. WOJTASZEK, I. J. VERA-MARUN, T. MAASSEN, AND B. J. VAN WEES: *Enhancement of spin relaxation time in hydrogenated graphene spin-valve devices*, Phys. Rev. B **87**, 081402(R) (2013).
- [127] J. BALAKRISHNAN, G. K. W. KOON, M. JAISWAL, A. H. CASTRO NETO, AND B. ÖZYILMAZ: *Colossal enhancement of spin-orbit coupling in weakly hydrogenated graphene*, Nature Physics **9**, 284 (2013).
- [128] C. P. WEBER, N. GEDIK, J. E. MOORE, J. ORENSTEIN, J. STEPHENS, AND D. D. AWSCHALOM: *Observation of spin Coulomb drag in a twodimensional electron gas*, Nature **437**, 1330 (2005).
- [129] K. GLOOS, P. J. KOPPINEN, AND J. P. PEKOLA: *Properties of native ultrathin aluminium oxide tunnel barriers*, J. Phys.: Condens. Matter **15**, 1733 (2003).
- [130] M. D. GRONER, J. W. ELAM, F. H. FABREGUETTE, AND S. M. GEORGE: *Electrical characterization of thin Al_2O_3 films grown by atomic layer deposition on silicon and various metal substrates*, Thin Solid Films **413**, 186 (2002).
- [131] W. H. WANG, W. HAN, K. PI, K. M. MCCREARY, F. MIAO, W. BAO, C. N. LAU, AND R. K. KAWAKAMI: *Growth of atomically smooth MgO films on graphene by molecular beam epitaxy*, Appl. Phys. Lett. **93**, 183107 (2008).
- [132] K. GÖTZ, Bachelorarbeit, Universität Regensburg (2010).
- [133] T. YAMAGUCHI, S. MASUBUCHI, K. IGUCHI, R. MORIYA, AND T. MACHIDA: *Tunnel spin injection into graphene using Al_2O_3 barrier grown by atomic layer deposition on functionalized graphene surface*, J. Magn. Mater. **324**, 849 (2012).
- [134] J. R. WILLIAMS, L. DICARLO, AND C. M. MARCUS: *Quantum Hall Effect in a Gate-Controlled p-n Junction of Graphene*, Science **317**, 638 (2007).
- [135] X. WANG, S. M. TABAKMAN, AND H. DAI: *Atomic Layer Deposition of Metal Oxides on Pristine and Functionalized Graphene*, J. Am. Chem. Soc. **130**, 8152 (2008).
- [136] B. DLUBAK, P. SENEOR, A. ANANE, C. BARRAUD, C. DERANLOT, D. DENEUVE, B. SERVET, R. MATTANA, F. PETROFF, AND A. FERT: *Are Al_2O_3 and MgO tunnel barriers suitable for spin injection in graphene?*, Appl. Phys. Lett. **97**, 092502 (2010).
- [137] I. M. POP, T. FOURNIER, T. CROZES, F. LECOCQ, I. MATEI, B. PANNETIER, O. BUISSON, AND W. GUICHARD: *Fabrication of stable and reproducible submicron tunnel junctions*, J. Vac. Sci. Technol. B **30**, 010607 (2012).

- [138] mündliche Mitteilung von Dr. Jean-Yves Chauleau aus der Arbeitsgruppe Back an der Universität Regensburg (2012).
- [139] mündliche Mitteilung von Dr. Matthias Sperl aus der Arbeitsgruppe Back an der Universität Regensburg (2012).
- [140] T. R. MCGUIRE, AND R. I. POTTER: *Anisotropic Magnetoresistance in Ferromagnetic 3d Alloys*, IEEE Trans. Magn., Vol. MAG-11 **4** (1975)
- [141] J. KARCH, C. DREXLER, P. OLBRICH, M. FEHRENBACHER, M. HIRMER, M. M. GLAZOV, S. A. TARASENKO, E. L. IVCHENKO, B. BIRKNER, J. EROMS, D. WEISS, R. YAKIMOVA, S. LARA-AVILA, S. KUBATKIN, M. OSTLER, T. SEYLLER, AND S. D. GANICHEV: *Terahertz Radiation Driven Chiral Edge Currents in Graphene*, Phys. Rev. Lett. **107**, 276601 (2011).
- [142] J. R. WILLIAMS, D. A. ABANIN, L. DICARLO, L. S. LEVITOV, AND C. M. MARCUS: *Quantum Hall conductance of two-terminal graphene devices*, Phys. Rev. B **80**, 045408 (2009).
- [143] W. HAN, K. PI, W. BAO, K. M. MCCREARY, Y. LI, W. H. WANG, C. N. LAU, AND R. K. KAWAKAMI: *Electrical detection of spin precession in single layer graphene spin valves with transparent contacts*, Appl. Phys. Lett. **94**, 222109 (2009).
- [144] A. G. SWARTZ, J.-R. CHEN, K. M. MCCREARY, P. M. ODENTHAL, W. HAN, AND R. K. KAWAKAMI: *Effect of in situ deposition of Mg adatoms on spin relaxation in graphene*, Phys. Rev. B **87**, 075455 (2013).
- [145] F. MING, AND A. ZANGWILL: *Model and simulations of the epitaxial growth of graphene on non-planar 6H-SiC surfaces*, J. Phys. D: Appl. Phys. **45**, 154007 (2012).
- [146] B. DLUBAK, M.-B. MARTIN, C. DERANLOT, B. SERVET, S. XAVIER, R. MATTANA, M. SPRINKLE, C. BERGER, W. A. DE HEER, F. PETROFF, A. ANANE, P. SENEOR, AND A. FERT: *Highly efficient spin transport in epitaxial graphene on SiC*, Nat. Phys. **8**, 557 (2012).
- [147] Gespräch mit Jasper van den Bergh auf der Konferenz „Graphene Week 2013“ in Chemnitz (Juni 2013).
- [148] mündliche Mitteilung von Prof. Dr. Jaroslav Fabian (Juni 2013).
- [149] Mail von Jasper van den Bergh (Juni 2013).
- [150] FLORIAN OBERHUBER, STEFAN BLIEN, STEFANIE HEYDRICH, FATEMEH YAGHOBIAN, TOBIAS KORN, CHRISTIAN SCHÜLLER, CHRISTOPH STRUNK, DIETER WEISS, AND JONATHAN EROMS: *Weak localization and Raman study of anisotropically etched graphene antidots*, Appl. Phys. Lett. **103**, 143111 (2013).

A Bilder

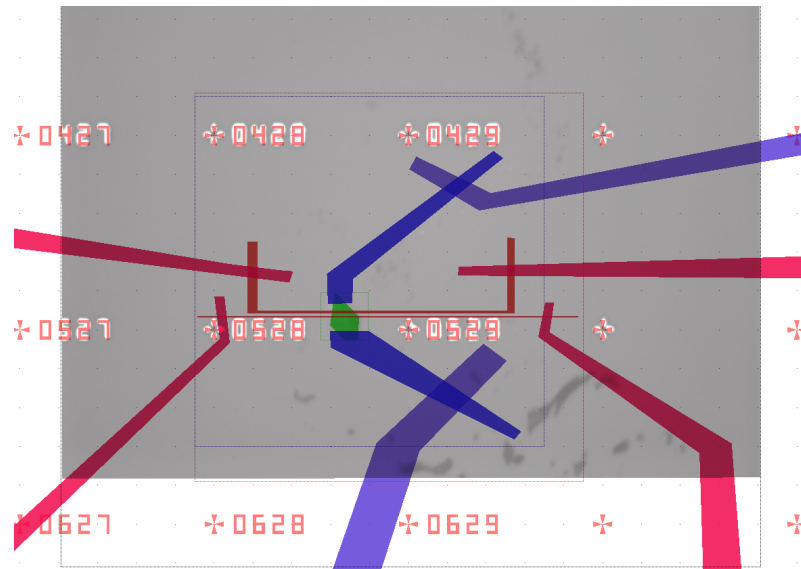


Abbildung A.1:

Typisches Probenlayout zur Struktur A in der ESL-Software EDRAW. Die bläulichen Strukturen bestehen aus nichtmagnetischem Pd. Die rötlichen aus ferromagnetischem Co. Man beachte dabei die Knicke der Co-Streifen. Die Breite der benachbarten Streifen unterscheiden sich um ca. 300 nm. Der grüne Bereich ist das Graphen.

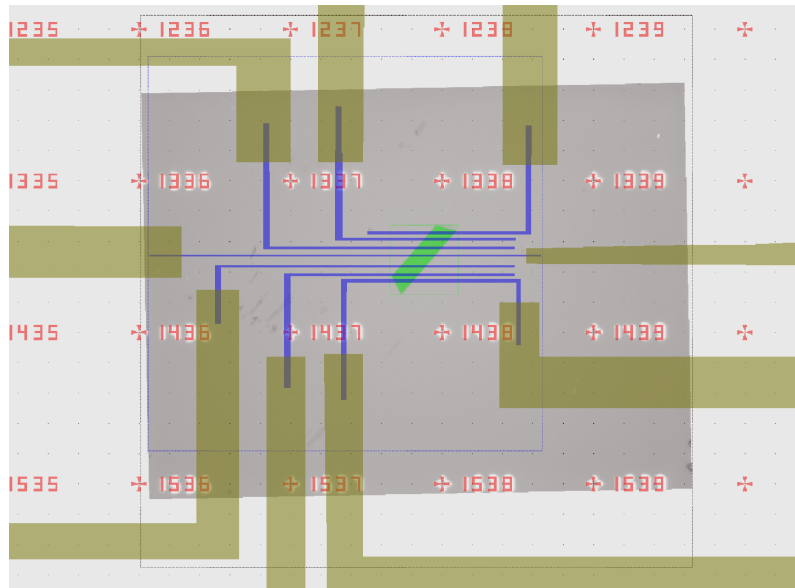


Abbildung A.2:

Typisches Probenlayout zur Struktur **B** in der ESL-Software EDRAW. Die komplette Struktur besteht nur aus ferromagnetischen Material. Man beachte dabei die Knicke der Streifen, die die Herstellung erheblich vereinfachen konnten. Die Breite der benachbarten Streifen unterscheiden sich im Bereich von 200 nm bis 400 nm. Der grüne Bereich ist das Graphen.

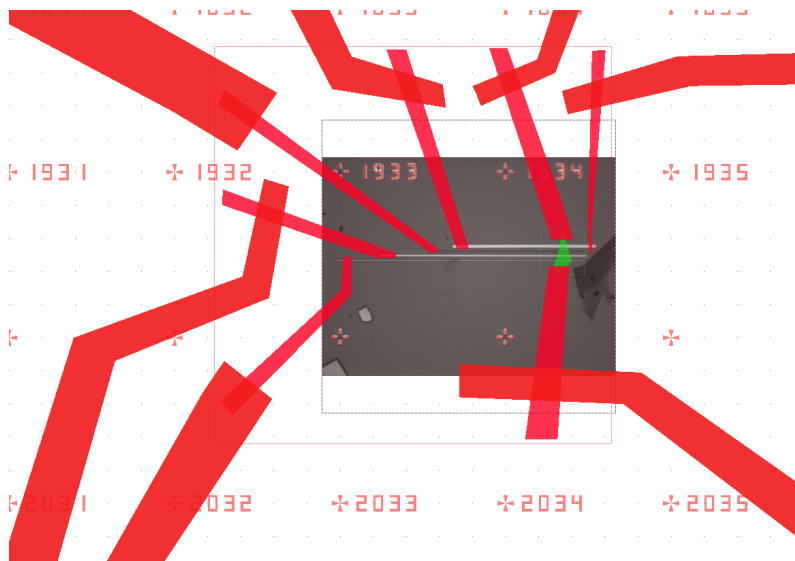


Abbildung A.3:

Typisches Probenlayout zur Struktur **C** in der ESL-Software EDRAW. Die weißen, langen und geraden Linien sind die bereits aufgedampften Co-Streifen. Die Breite der benachbarten Streifen unterscheiden sich um mindestens 400 nm. Die rötlichen Bereiche markieren die Pd-Zuleitungen. Der grüne Bereich ist das Graphen.

für BLG

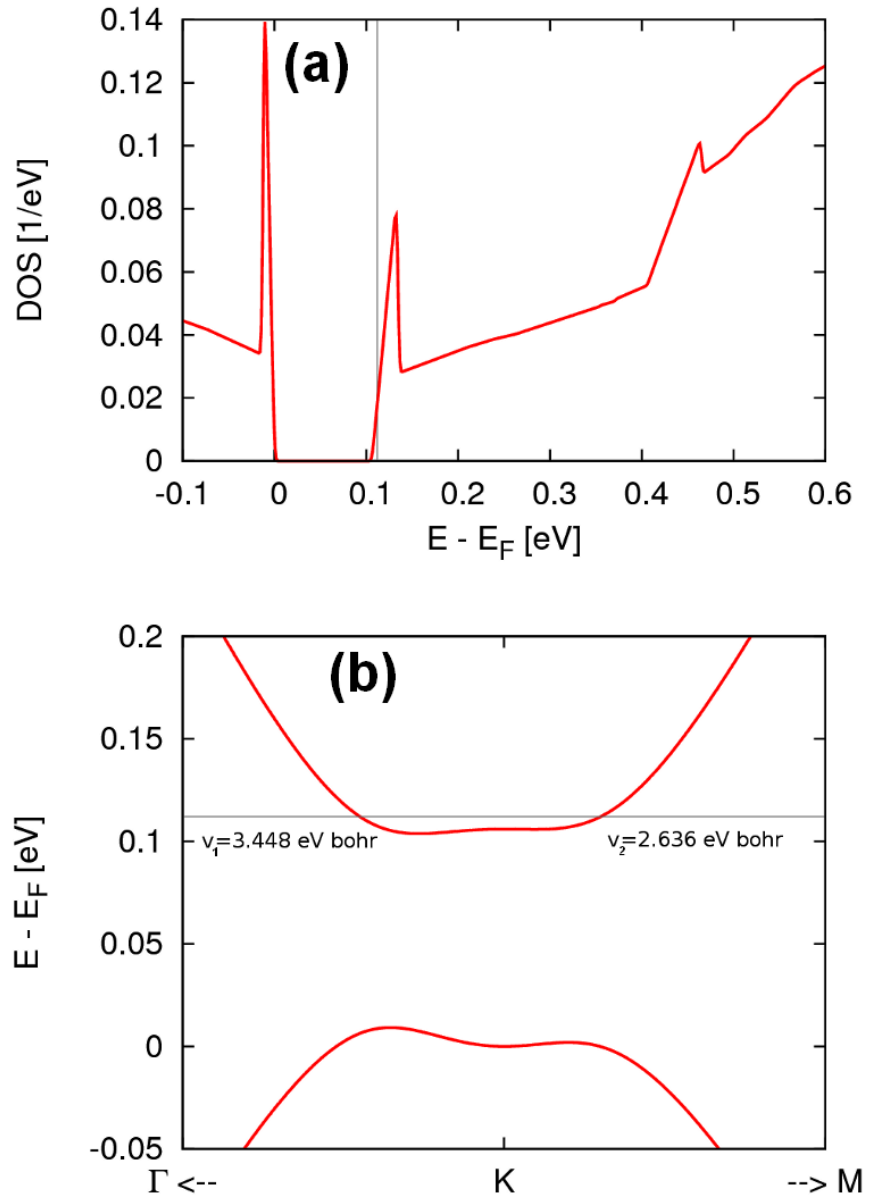


Abbildung A.4:

(a) Zustandsdichte von BLG mit einer Bandlücke von ca. 0,1 eV. Die grau eingezeichnete Linie entspricht der Fermienergie. Die DOS auf der linken Achse muss noch zusätzlich auf die Fläche $A_{u.c.} = 5,24 \cdot 10^{-20} \frac{1}{m^2}$ der Einheitszelle normiert werden. (b) Energiedispersion zu obiger Zustandsdichte. Die Fermigeschwindigkeiten $v_{1,2}$ sind noch nicht auf \hbar normiert. 1 bohr ist gegeben durch: $1 \text{ bohr} = 0,529178925978 \cdot 10^{-10} \text{ m}$.

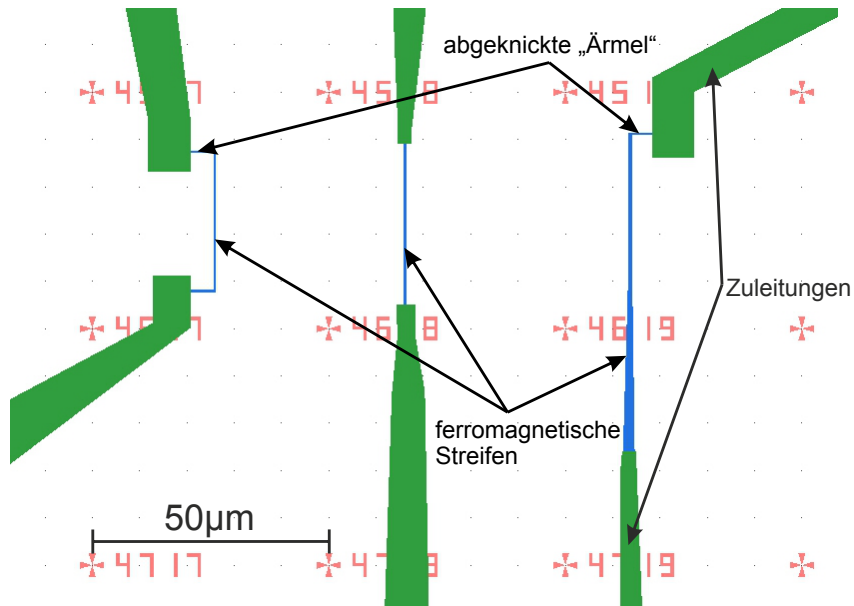


Abbildung A.5:

Unterschiedliche Streifengeometrien, die bei den AMR-Messungen in Kapitel 7 untersucht worden sind. Die Zuleitungen sind sowohl aus ferromagnetischem als auch aus nichtmagnetischem Material (Gold) hergestellt worden, um den jeweiligen Einfluss auf dem AMR-Effekt untersuchen zu können. Aus [8].

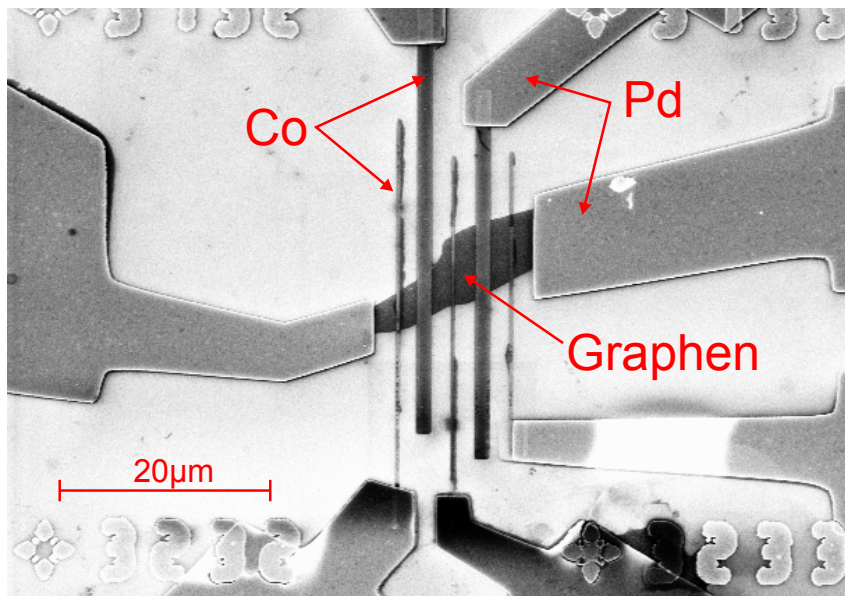


Abbildung A.6:

REM-Bild der Probe **B** von SLG mit dem überarbeiteten Design der Co-Elektroden mit nichtmagnetischen Pd-Zuleitungen (analog zur Struktur **C** in Abbildung A.3). Die Probe **A** besitzt den gleichen Aufbau. Aus [8].

B Prozessdokumentation

Herstellung von exfoliertem Graphen

- Standardreinigung (zweimal Aceton, einmal Propanol) der Si-Chips mit Aceton und Plasmaverascher mit einer Leistung von 30 % für 4 min
- Herstellung und Exfoliation von Graphen mit der Scotch-Tape-Methode. Als Substrat werden p^{++} -dotierte Si-Chips mit einer 300 nm dicken Oberfläche aus SiO_2 verwendet
- Entfernen von Kleberesten in Aceton (60° C, 60 min)

Herstellung der Aluminiumoxid-Tunnelbarriere

- Abkühlen der Probe und damit auch der Graphenflocke auf ca. 130 K in der UHV-Anlage mit flüssigem Stickstoff
- Thermisches Aufdampfen einer dünnen Schicht Aluminium (ca. 1 nm) bei sehr geringer Aufdampftrate im Ultrahochvakuum ($p \sim 10^{-9}$ mbar). Dicke und Rate des Aufdampfvorgangs wird wegen der deutlich besseren Kontrolle über ein Frequenzmessgerät bestimmt. Die besten Ergebnisse wurden bei einer Aluminiumdicke von „2,5 Hz“ erzielt (siehe Probe **A** und **B**)
- Oxidation in der Vorkammer der UHV-Anlage in einer O_2 -Atmosphäre bei einem Druck von ca. 40 mbar für 30 min (Probe **A** und **B**). Bei anderen Probenreihen und auch für epitaktisches Graphen wurde ein deutlich niedrigerer Druck verwendet

Herstellung der Struktur A

- Aufspinnen von PMMA 200k 7 %; 1. Stufe: 3000 U/min, Beschleunigung 0, $t=5$ s; 2. Stufe: 8000 U/min, Beschleunigung 8, $t=30$ s; 5 min Ausbacken auf der Hotplate bei 150 °C
- Aufspinnen von PMMA 950k 4 %; 1. Stufe: 3000 U/min, Beschleunigung 0, $t=5$ s; 2. Stufe: 8000 U/min, Beschleunigung 8, $t=30$ s ; 10 min Ausbacken auf der Heizplatte bei 150 °C
- ESL des Fine Wirings gemäß der Steuerdatei mit der 30 μm -Blende bei einer Dosis von 400 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ und einer Beschleunigungsspannung von $U_B=30$ kV. Bei Streifen der Breite 100 nm: Dosisfaktor 1,5. Hier haben die Ferromagneten Knicke, um die weitere Kontaktierung zu erleichtern

- ESL der Zuleitungen und der Bonding-Pads, also des Coarse Wirings (auch aus ferromagnetischem Material) gemäß der Steuerdatei mit der 120 μm -Blende bei einer Dosis von 280 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ und einer Beschleunigungsspannung von $U_B=30\text{ kV}$
- Probe 1:30 min entwickeln mit MIBK:Isopropanol (Verhältnis 1:3), Vorgang stoppen in Isopropanol für 60 s
- Aufdampfen von 60 nm Kobalt: hier thermisches Verdampfen mit einer Rate von ca. 1 $\text{\AA}/\text{s}$ mit der Univex A bei einem Druck von ca. $5 \cdot 10^{-7}$ mbar. Hier sollte die ganze Nacht abgepumpt werden, um einen möglichst niedrigen Druck zu bekommen
- Lift-Off in Aceton bei 60 °C für 60 min
- Danach erneutes Belacken mit gleichem Lacksystem und ESL für das Fine und Coarse Wiring der äußeren Pd-Kontakte (gleiche Dosiswerte wie bei den Ferromagneten)
- Lift-Off in Aceton bei 60 °C für 60 min
- Einkleben in den Chip-Carrier und Bonden mit Aluminiumdrähten

Herstellung der Struktur B

- Aufspinnen von PMMA 200k 7 %; 1. Stufe: 3000 U/min, Beschleunigung 0, $t=5\text{ s}$; 2. Stufe: 8000 U/min, Beschleunigung 8, $t=30\text{ s}$; 5 min Ausbacken auf der Hotplate bei 150 °C
- Aufspinnen von PMMA 950k 4 %; 1. Stufe: 3000 U/min, Beschleunigung 0, $t=5\text{ s}$; 2. Stufe: 8000 U/min, Beschleunigung 8, $t=30\text{ s}$; 10 min Ausbacken auf der Heizplatte bei 150 °C
- ESL des Fine Wirings gemäß der Steuerdatei mit der 30 μm -Blende bei einer Dosis von 400 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ und einer Beschleunigungsspannung von $U_B=30\text{ kV}$. Bei Streifen der Breite 100 nm: Dosisfaktor 1,5. Hier haben die Ferromagneten wieder Knicke, um die weitere Kontaktierung zu erleichtern
- ESL der Zuleitungen und der Bonding-Pads, also des Coarse Wirings (auch aus ferromagnetischem Material) gemäß der Steuerdatei mit der 120 μm -Blende bei einer Dosis von 280 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ und einer Beschleunigungsspannung von $U_B=30\text{ kV}$
- Probe 1:30 min entwickeln mit MIBK:Isopropanol (Verhältnis 1:3), Vorgang stoppen in Isopropanol für 60 s
- Aufdampfen von 60 nm Kobalt: hier thermisches Verdampfen mit einer Rate von ca. 1 $\text{\AA}/\text{s}$ mit der Univex A bei einem Druck von ca. $5 \cdot 10^{-7}$ mbar. Hier sollte wieder die ganze Nacht abgepumpt werden, um einen möglichst niedrigen Druck zu bekommen. Hier besteht die komplette Probe aus ferromagnetischen Material

-
- Lift-Off in Aceton bei 60 °C für 60 min
 - Einkleben in den Chip-Carrier und Bonden mit Aluminiumdrähten

Herstellung der Struktur C

- Aufspinnen von PMMA 200k 7 %; 1. Stufe: 3000 U/min, Beschleunigung 0, t=5 s; 2. Stufe: 8000 U/min, Beschleunigung 8, t=30 s; 5 min Ausbacken auf der Hotplate bei 150 °C
- Aufspinnen von PMMA 950k 4 %; 1. Stufe: 3000 U/min, Beschleunigung 0, t=5 s; 2. Stufe: 8000 U/min, Beschleunigung 8, t=30 s ; 10 min Ausbacken auf der Heizplatte bei 150 °C
- ESL des Fine Wirings gemäß der Steuerdatei mit der 30 μm -Blende bei einer Dosis von 400 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ und einer Beschleunigungsspannung von $U_B=30$ kV. Bei Streifen der Breite 100 nm: Dosisfaktor 1,5
- Jetzt die Probe 1 min lang reinigen in Ethanol:Propanol (Verhältnis 1:3), anschließend kurz in Propanol schwenken
- Aufdampfen von 25 nm Kobalt: hier thermisches Verdampfen mit einer Rate von ca. 1 $\text{\AA}/\text{s}$ mit der Univex A bei einem Druck von ca. $5 \cdot 10^{-7}$ mbar. Hier sollte wieder die ganze Nacht abgepumpt werden, um einen möglichst niedrigen Druck zu bekommen
- Lift-Off in Aceton bei 60 °C für 60 min
- Erneutes Belacken mit dem gleichen Lacksystem und ESL mit einer Dosis von 280 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ für die Pd-Zuleitungen zu den ferromagnetischen Streifen und die äußeren Pd-Kontakte. Aufdampfen von 80 nm Palladium: hier thermisches Verdampfen mit einer Rate von ca. 1 $\text{\AA}/\text{s}$ mit der Univex B bei einem Druck von ca. $5 \cdot 10^{-7}$ mbar. Aufdampfen mit einem maximalen Strom von ca. 50 mA, bei höheren Strömen gibt es Probleme beim Lift-Off
- Lift-Off in Aceton bei 60 °C für 60 min
- Einkleben in Chip-Carrier und Bonden mit Aluminiumdrähten

Herstellung der Proben mit epitaktischem Graphen

- Entfernen des Schutzlackes nach dem Sägen in 4x4 mm² große Stücke (mit einer Diamantsäge) mit zweimal Aceton und Propanol, danach mit N₂ trocken blasen
- Aufspinnen des Negativlacks ARN 7500.18 bei 6000 U/min, Beschleunigung 5, t=60 s; 5 min Ausbacken auf der Hotplate bei 90 °C
- ESL des Fine Wirings gemäß der Steuerdatei mit der 30 μm -Blende bei einer Dosis von 150 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ und einer Beschleunigungsspannung von $U_B=30$ kV
- 3 min lang entwickeln mit Entwickler 300-47 (Allresist) für die Graphenmesa danach kurz in Kaskadenspülung (ca. 3 s)

- Reaktives Ionen-Ätzen mit Sauerstoffplasma (30 mTorr, 50 W) für 30 s
- Entfernen des Negativlacks mit Remover PG über Nacht auf der 90 °C Heizplatte
- AlO_x , ferromagnetische Kontakte und nichtmagnetische Zuleitungen inklusive Lift-off analog zur Struktur **C** (Ausnahme: Reinigungsschritt nach der dem Entwickeln)
- Tempersschritt wie in Kapitel 10 beschrieben nach den ersten Spinmessungen: ganzer Chip-Carrier mit Probe in Legierofen legen, abpumpen ($p \sim 10^{-2}$ mbar), dann Temperatur auf 150 °C stellen und 15 min warten. Probe entnehmen und erneutes Messen

C Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all denen danken, die auf verschiedenste Art und Weise zum Gelingen dieser Dissertation beigetragen haben:

- Prof. Dr. Dieter Weiss, der mir die Dissertation an diesem spannenden und interessanten Thema ermöglichte und immer ein offenes Ohr für alle auftretenden Probleme hatte.
- Dr. Jonathan Eroms, der jetzt seit mehr als fünf Jahren, inklusive der Diplomarbeit, immer mein erster Ansprechpartner für alle möglichen Angelegenheiten war. Durch Deinen ruhigen, stets freundlichen, aber auch zielgerichteten Charakter konntest Du mir (fast) immer weiterhelfen, wenn mich meine Forschungen in eine Sackgasse trieben. Die Diskussionen mit Dir nicht nur über die Physik, sondern auch darüber hinaus, waren immer sehr anregend, da sie mich mehrmals auf den richtigen Weg dieser Arbeit zurückbrachten. Dafür vielen, vielen Dank an Dich Jonathan!
- Dr. Mariusz Ciorga, mit dem ich von Beginn an nicht nur das Büro teilte, sondern auch das Thema der Spininjektion. Erst durch Deine vielen Erklärungen und konkreten Antworten auf diverse Fragen, darunter auch immer wieder sehr einfache und manchmal fast schon „überflüssige“ Fragen, begriff ich erst die Konzepte zur Theorie der Spininjektion. Durch Deine Mithilfe gelang es mir, weiter in die theoretischen Grundlagen zum Spintransport vorzudringen und wie man die gemessenen Daten analysieren und interpretieren kann. Danke Mariusz, es war wunderbar, einen Experten als Bürokollegen zu haben.
- Meinen zwei Diplomanden Daniel und Andreas. Danke, dass Ihr Euch für das jeweilige Thema entschieden habt. Obwohl es zwar immer viele Probleme vor allem bei der Herstellung der Proben gab, trug Euer Optimismus und Erfolgswille dazu bei, die Herstellungsmethoden immer weiter zu verbessern, sodass man schließlich sehr häufig Spinsignale messen konnte. Durch die Diskussionen mit Euch über Graphen und jenseits davon, konnten viele Probleme gelöst werden. Erst dadurch nahm die vorliegende Dissertation ihre Gestalt an. Danke nochmal Euch beiden und weiterhin viel Erfolg!
- Dr. Matthias Sperl und Dr. Jean-Yves Chauleau für die Unterstützung bei allen „magnetischen“ Experimenten und Fragestellungen.
- Den Technikern Uli, Thomas, Michael und vor allem Conny, die mich mit ihrem freundlichen und hilfsbereiten Wesen bei meiner Arbeit im Reinraum unterstützte und sich immer für alle möglichen auftretenden Probleme Zeit genommen hat.

- Allen Kollegen am Lehrstuhl Weiss, vor allem die aus der Graphen-Gruppe und meinen Bürokollegen. Dazu zählen meine „alten“ Kommilitonen während des Studiums, Martin Oltscher und Thomas Hupfauer alias „Hupfinger“ oder auch „Hupfi“ genannt. Ohne Euch wäre die Zeit meiner Promotion nur halb so schön gewesen wäre. Auch Thomas Kuczmik, als relativ neues Mitglied in unserem Büro gebührt Dank, der als mein direkter Tischnachbar immer am Verlauf meiner Arbeit interessiert war und sich nie über meine Ausführungen beschwerte.
- Dr. Jonathan Eroms, Dr. Mariusz Ciorga und Florian Birkner für das Korrekturlesen meiner Dissertation.
- An dieser Stelle möchte ich mich besonders bei Susanne und Sabine Rosner bedanken, die sich beide sehr viel Zeit für das Lesen der Arbeit genommen und dabei Fehler gefunden haben, von denen ich nicht mal wusste, dass es sie gibt. Ihr habt mich sehr unterstützt und dafür kann ich mich gar nicht oft genug bedanken!
- Meinen Freunden, mit denen ich viele unvergessliche Stunden verbrachte. Hier möchte ich mich besonders bei meinem besten Freund Thomas Schwamberger alias „Schimml“ bedanken, mit dem ich in vielen „geselligen“ Runden nicht nur über physikalische Probleme, sondern auch über viele andere wichtige Dinge des Lebens diskutieren durfte.
- Adelheid und Max-Josef Rosner, die sich oft nach dem Fortschritt meiner Dissertation erkundigten und mir somit neue Motivation, vor allem nach fehlgeschlagenen Messungen, gaben.
- Meinem Bruder Benjamin mit Frau Daniela und Sohn Jonas und meinem Bruder Florian mit Freundin Stefanie, die stets am Verlauf meiner Arbeit interessiert waren und sich immer wieder (mehr oder weniger freiwillig) Zeit nahmen, meinen (monologischen) Berichten über den Fortschritt zu lauschen.
- Meinen Eltern Gertraud und Robert, die mich mit Geduld und Verständnis in jeder nur denkbaren Hinsicht unterstützten. Ohne eure Hilfe hätte ich es niemals so weit geschafft. Ihr habt mir so Vieles mit auf dem Weg gegeben und dafür bin ich unendlich dankbar!
- Mein größter Dank geht an dieser Stelle an meine Freundin Susanne, die inzwischen mindestens genauso vertraut mit dem Inhalt dieser Dissertation ist wie ich. Du hast dich nie über meine (seltenen) launischen Phasen während der ganzen Promotion beschwert, hast mich immer wieder dazu ermuntert weiter zu machen und außerdem hast Du mir gezeigt, dass man Probleme erst dann lösen sollte, wenn sie auch wirklich eintreten. Erst durch Dich habe ich gemerkt, dass es auch wichtig ist abzuschalten und den stressigen Alltag hinter sich zu lassen. Nur so kann man neue Kraft schöpfen, um die gesetzten Ziele zu erreichen. Ohne dich wäre ich sicherlich nicht so weit gekommen, vielen vielen Dank, dass du immer da bist, wenn ich dich brauche und ich mich zu hundert Prozent auf Dich verlassen kann!